

FISICA DELLE RADIAZIONI IONIZZANTI

Analisi con fasci di ioni – IBA

Fluorescenza X

Attivazione neutronica

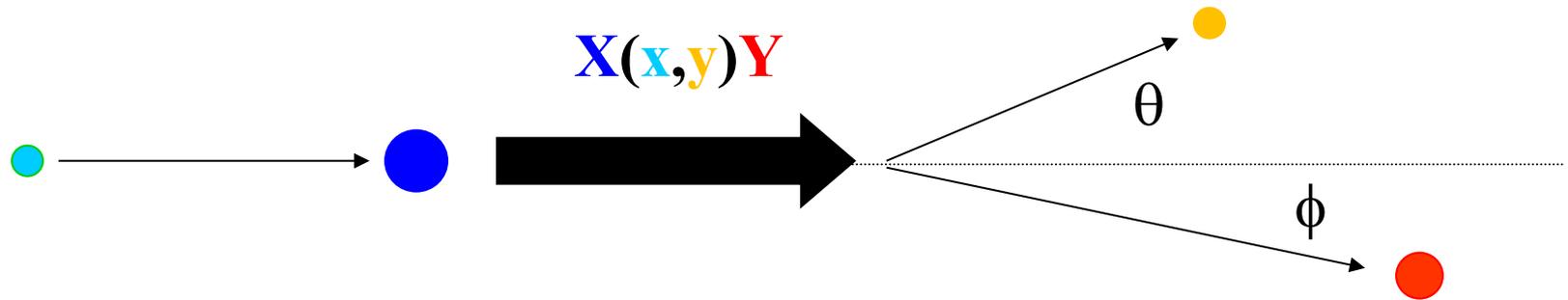
<http://www.ge.infn.it/~prati>

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

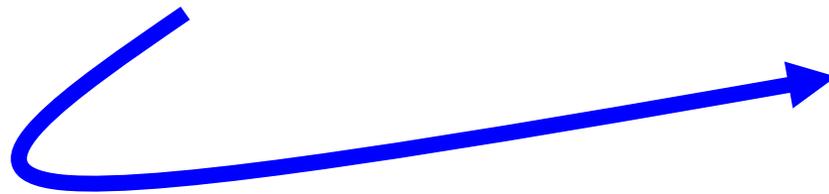
S.A. Johansson & J. L. Campbell, PIXE: a novel technique for elemental analysis, Wiley & Sons, New York 1988 ([CSB Scienze MFN](#))

AA.VV., X-Ray Spectrometry: recent technological advances, Ed. By K. Tsuji, J. Injuk, R. Van Grieken, Wiley & Sons, New York 2004 ([CSB Scienze MFN](#))

LO SCHEMA TIPICO DI UN ESPERIMENTO



\mathcal{P} = Numero di casi favorevoli / Numero di tentativi



$$P = \frac{N_y}{N_x}$$

$$N_y = \sigma \frac{N_0(\rho dx)}{A} N_x \rightarrow \sigma \frac{N_0(\rho dx)}{A} \frac{I}{e} \quad (\text{se i proiettili sono ioni})$$

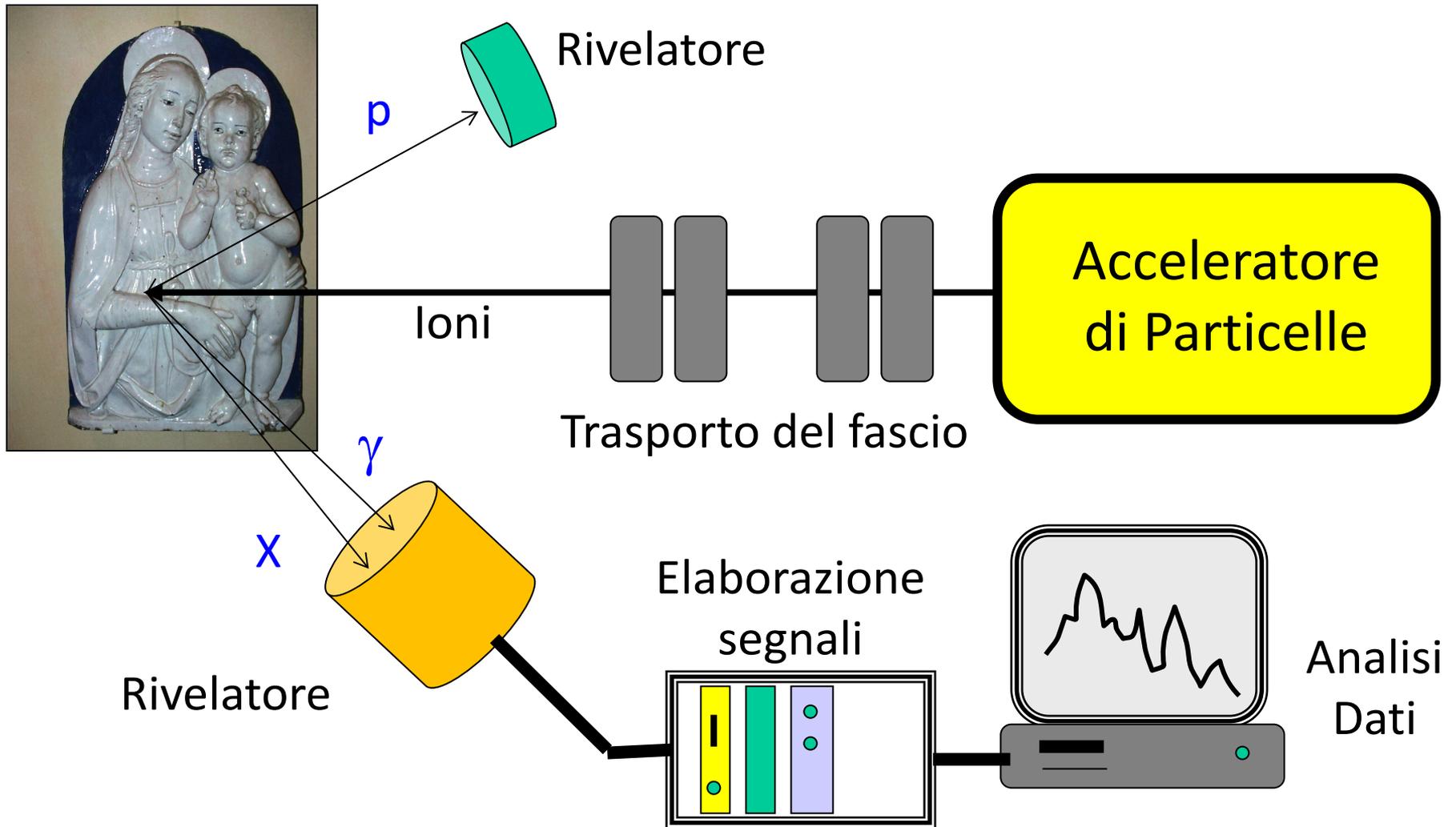
Ma se σ è nota...

$$(\rho dx) = \frac{AN_y}{\sigma N_0 \frac{I}{e}}$$

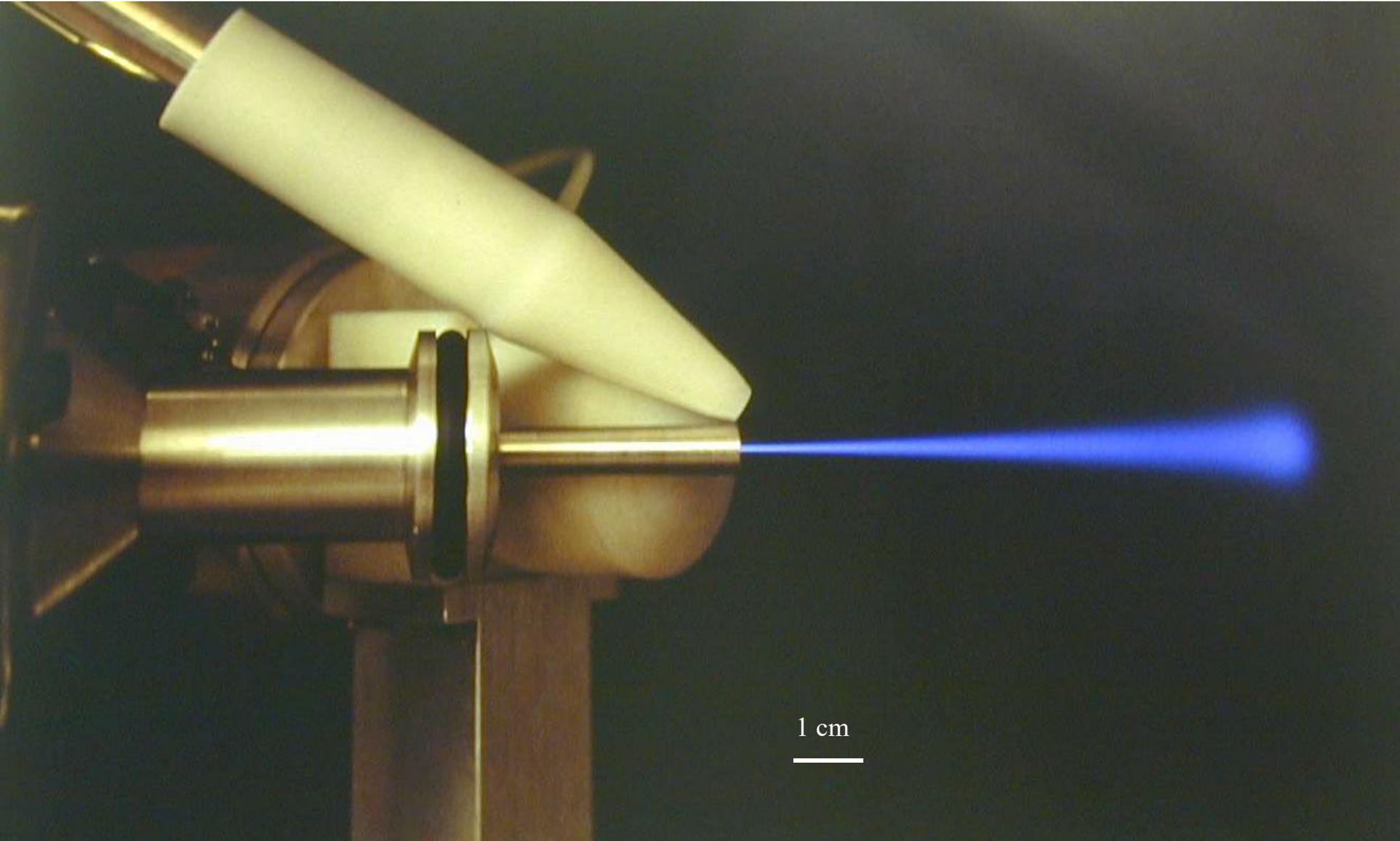
E il processo può essere utilizzato per determinare la concentrazione di un particolare specie atomica/molecolare nel bersaglio

 I.B.A.

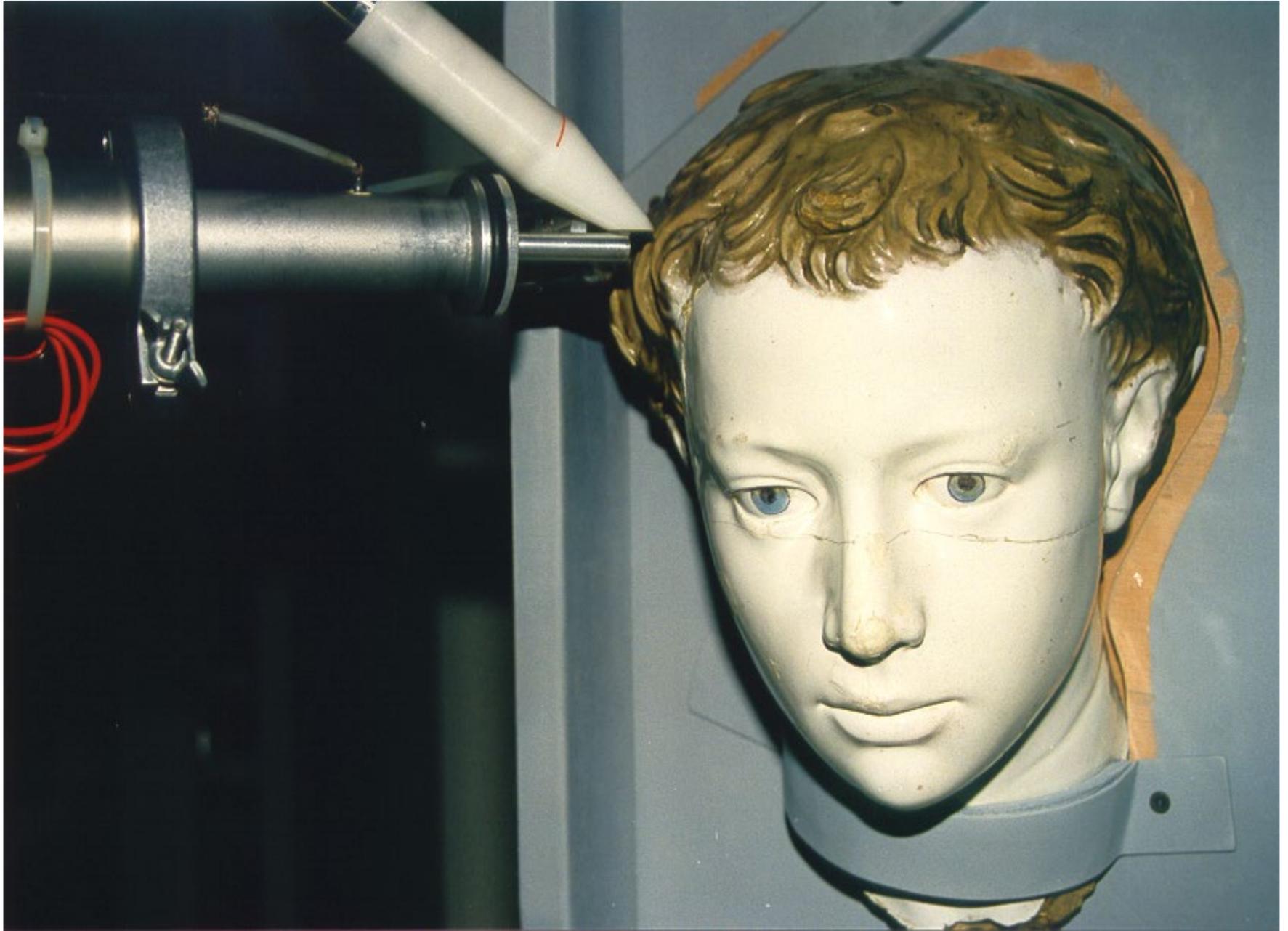
SET-UP PER ANALISI IBA



EXTERNAL PROTON BEAM (INFN – FIRENZE; LAB. LABEC)



TESTA DI FANCIULLO: MUSEO FILANGIERI NAPOLI (L. DELLA ROBBIA)



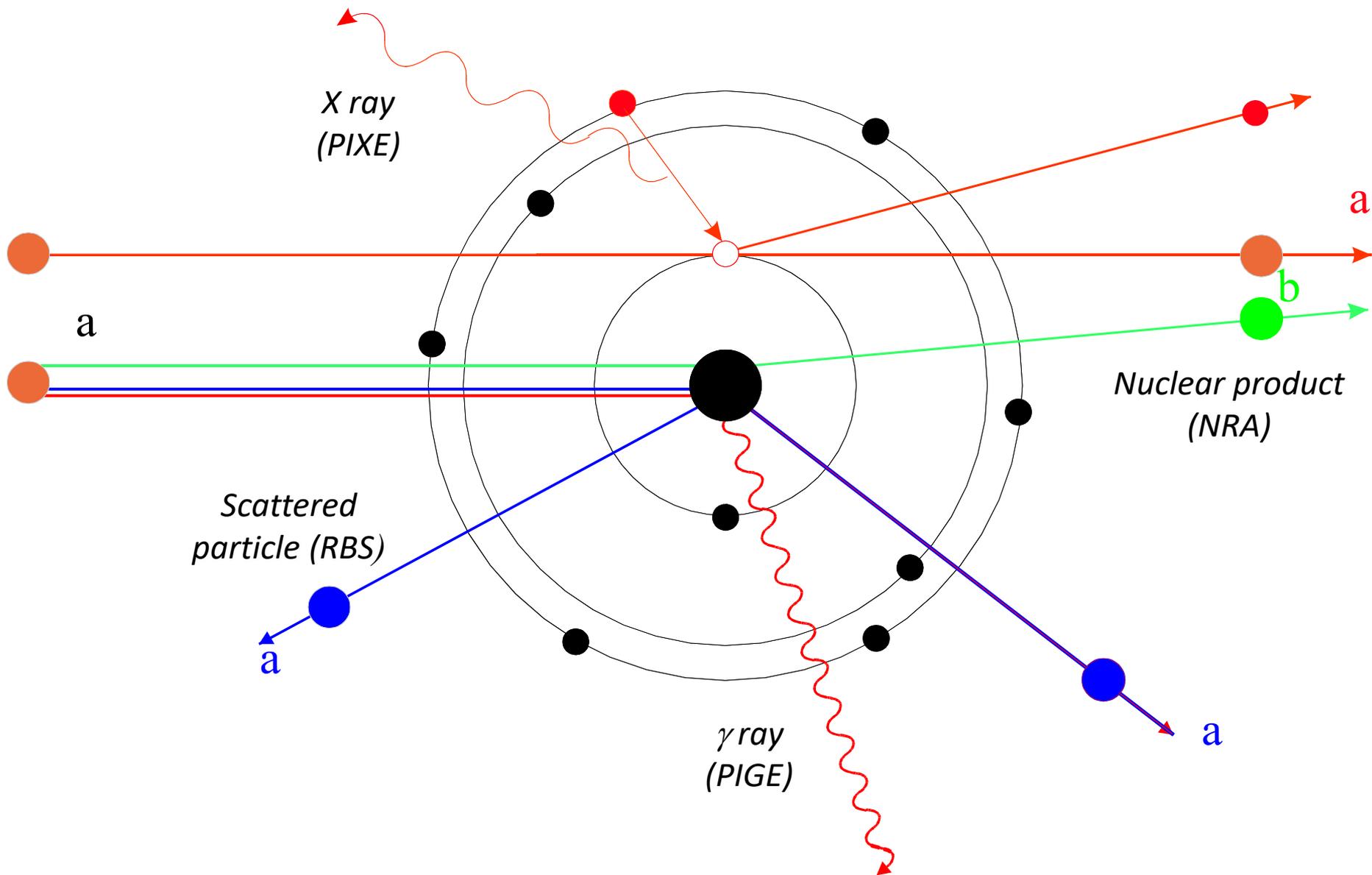
LE TECNICHE IBA

Sono tecniche analitiche che utilizzano come sonda **un fascio di ioni** per analizzare la **composizione** di un campione attraverso **reazioni nucleari** o «**atomiche**».

Si fa principalmente uso di **protoni ed α** , prodotti da **acceleratori elettrostatici** (Van der Graaf, Tandem) con tensione al terminale fra i 2 ed i 6 MeV.

La possibilità offerta dagli acceleratori di definire con **precisione e di variare in modo controllato** alcuni parametri essenziali per le tecniche IBA quali l'energia (al per mille), l'intensità (al per cento) e le dimensioni del fascio (dal millimetro a qualche micron) ha fatto espandere enormemente queste tecniche in molti campi applicativi: **semiconduttori, beni storico-culturali, applicazioni ambientali con prevalenze di studi sul particolato atmosferico, applicazioni biomediche.**

ION BEAM ANALYSIS



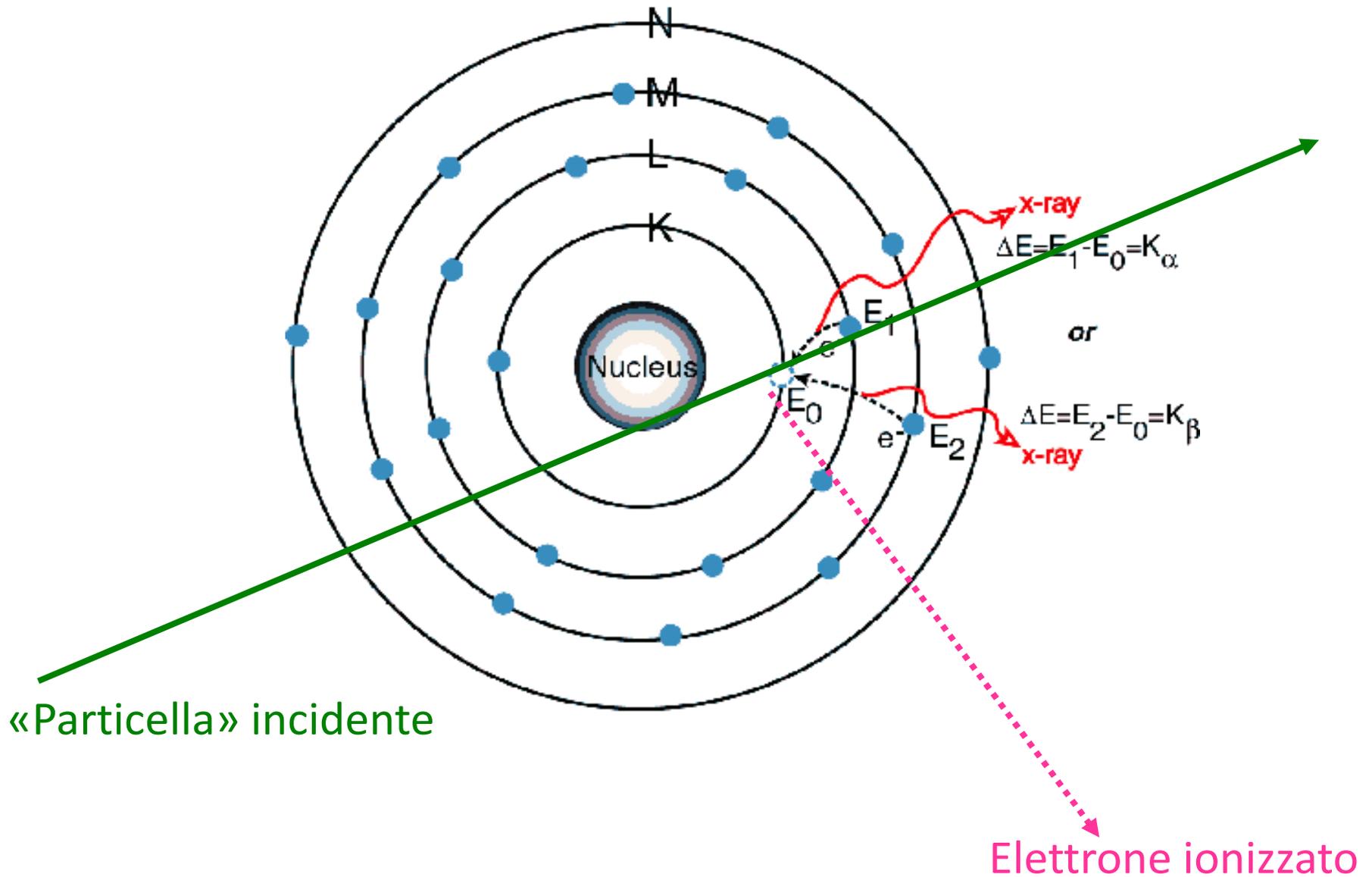
LE TECNICHE IBA (ELENCO LARGAMENTE INCOMPLETO)

- **RBS** (Rutherford Back Scattering)
- **ERDA** (Elastic Recoil Detection Analysis)
- **HIERDA** (Heavy Ion Elastic Recoil Detection Analysis)
- **SIMS** (Secondary Ion Mass Spectrometry)
- **NRA** (Nuclear Reaction Analysis)
- **PIXE** (Particle Induced X-ray Emission)
- **PIGE** (Particle Induced Gamma-Ray Emission)
- **AMS** (Accelerator Mass Spectrometry)

FORNISCONO:

La composizione elementale di un campione attraverso l'analisi degli spettri X oppure γ oppure E_p

PARTICLE INDUCED X-RAY EMISSION (PIXE)



LA STRUTTURA DEI LIVELLI ATOMICI

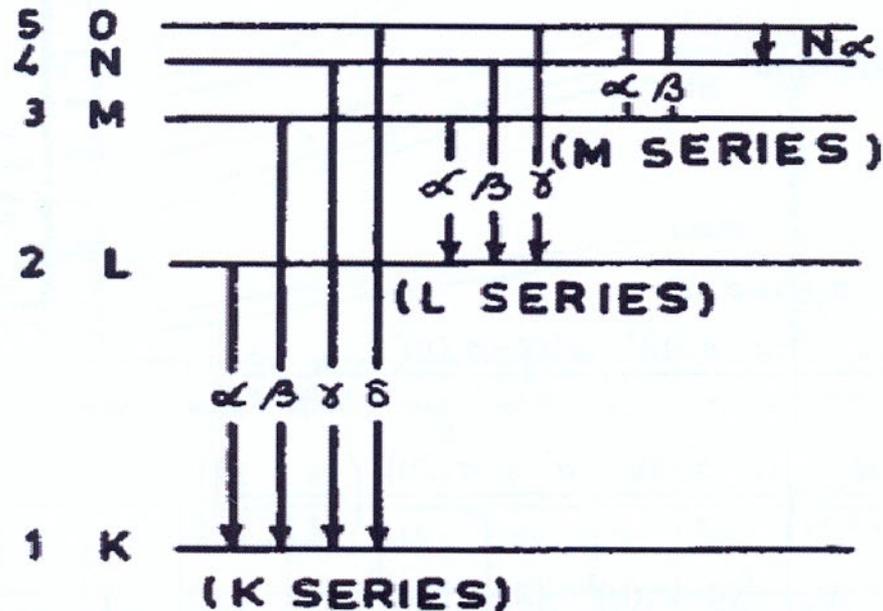
Nella Tabella sono indicati gli **stati elettronici degli atomi** (drogenoidi e non) secondo la **notazione spettroscopica** e secondo la notazione di **Bohre Coster** (BC) che é quella normalmente utilizzata nella spettroscopia dei raggi X.

$n^{2s+1}L_j$	$1^2S_{1/2}$						
BC	K						
$n^{2s+1}L_j$	$2^2S_{1/2}$	$2^2P_{1/2}$	$2^2P_{3/2}$				
BC	L_I	L_{II}	L_{III}				
$n^{2s+1}L_j$	$3^2S_{1/2}$	$3^2P_{1/2}$	$3^2P_{3/2}$	$3^2D_{3/2}$	$3^2D_{5/2}$		
BC	M_I	M_{II}	M_{III}	M_{IV}	M_V		
$n^{2s+1}L_j$	$4^2S_{1/2}$	$4^2P_{1/2}$	$4^2P_{3/2}$	$4^2D_{3/2}$	$4^2D_{5/2}$	$4^2F_{5/2}$	$4^2F_{7/2}$
BC	N_I	N_{II}	N_{III}	N_{IV}	N_V	N_{VI}	N_{VII}
$n^{2s+1}L_j$	$5^2S_{1/2}$	$5^2P_{1/2}$	$5^2P_{3/2}$	$5^2D_{3/2}$	$5^2D_{5/2}$	$5^2F_{5/2}$	$5^2F_{7/2}$
BC	O_I	O_{II}	O_{III}	O_{IV}	O_V	O_{VI}	O_{VII}
$n^{2s+1}L_j$	$6^2S_{1/2}$	$6^2P_{1/2}$	$6^2P_{3/2}$	$6^2D_{3/2}$	$6^2D_{5/2}$		
BC	P_I	P_{II}	P_{III}	P_{IV}	P_V		
$n^{2s+1}L_j$	$7^2S_{1/2}$						
BC	Q_I						

NOMENCLATURA SECONDO SIEGBAHN DELLE TRANSIZIONI ATOMICHE

Nomenclatura

La nomenclatura delle righe di emissione é dovuta a Siegbahn. Le righe spettrali sono generalmente identificate con una lettera (K,L,M,...) che indica la shell nella quale si é prodotta la lacuna elettronica, con una lettera greca (non sempre) che indica progressivamente il salto di shell che un elettrone ha compiuto per riempire la lacuna (α una shell, β due shell, γ tre shell etc. etc.) e con un numero che indica fra quali sottolivelli delle due shell coinvolte é avvenuta la transizione.



TRANSIZIONI PERMESSE E VIETATE

Spettro di emissione: righe caratteristiche

Stabilita la struttura dei livelli elettronici siamo ora in grado di descrivere lo spettro di emissione X di un atomo. Tenendo conto del fatto che la transizione di dipolo elettrico é quella dominante per intensità (sono però osservabili deboli transizioni di quadrupolo elettrico e dipolo magnetico) , le transizioni permesse saranno quelle che soddisfano alle seguenti regole di selezione:

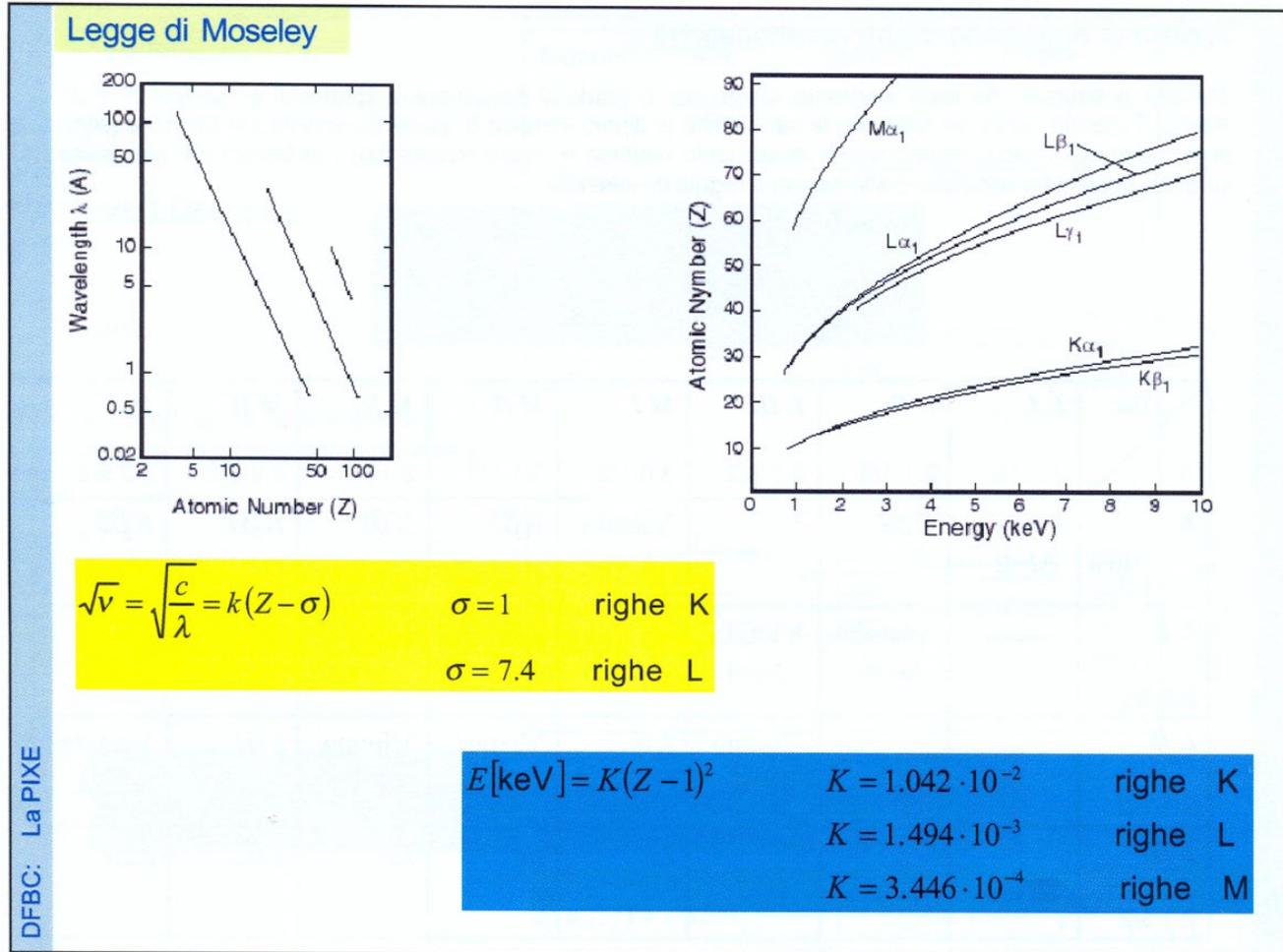
$$\Delta n \neq 0$$

$$\Delta j = 0 \quad \Delta j = \pm 1 \quad \text{No } j = 0 \rightarrow j = 0$$

$$\Delta l = \pm 1$$

Da	<i>L I</i>	<i>L II</i>	<i>L III</i>	<i>M I</i>	<i>M II</i>	<i>M III</i>	<i>M IV</i>	<i>M V</i>
A 2 0 1/2								
<i>K</i> 1 0 1/2	Vietata $\Delta l=0$	<i>Kα2</i>	<i>Kα1</i>	Vietata $\Delta l=0$	<i>Kβ3</i>	<i>Kβ1</i>	<i>Kβ3''</i>	<i>Kβ3'</i>
<i>L I</i> 2 0 1/2		Vietata $\Delta n=0$	Vietata $\Delta n=0$	Vietata $\Delta l=0$	<i>Lβ4</i>	<i>Lβ3</i>	<i>Lβ10</i>	<i>Lβ9</i>
<i>L II</i> 2 1 1/2			Vietata $\Delta n=0$	<i>Lη</i>	Vietata $\Delta l=0$	Vietata $\Delta l=0$	<i>Lβ1</i>	Vietata $\Delta j=2$
<i>L III</i> 2 1 3/2				<i>Ll</i>	<i>Lt</i>	<i>Ls</i>	<i>Lα2</i>	<i>Lα1</i>

RELAZIONE TRA ν E Z: LEGGE DI MOSELEY



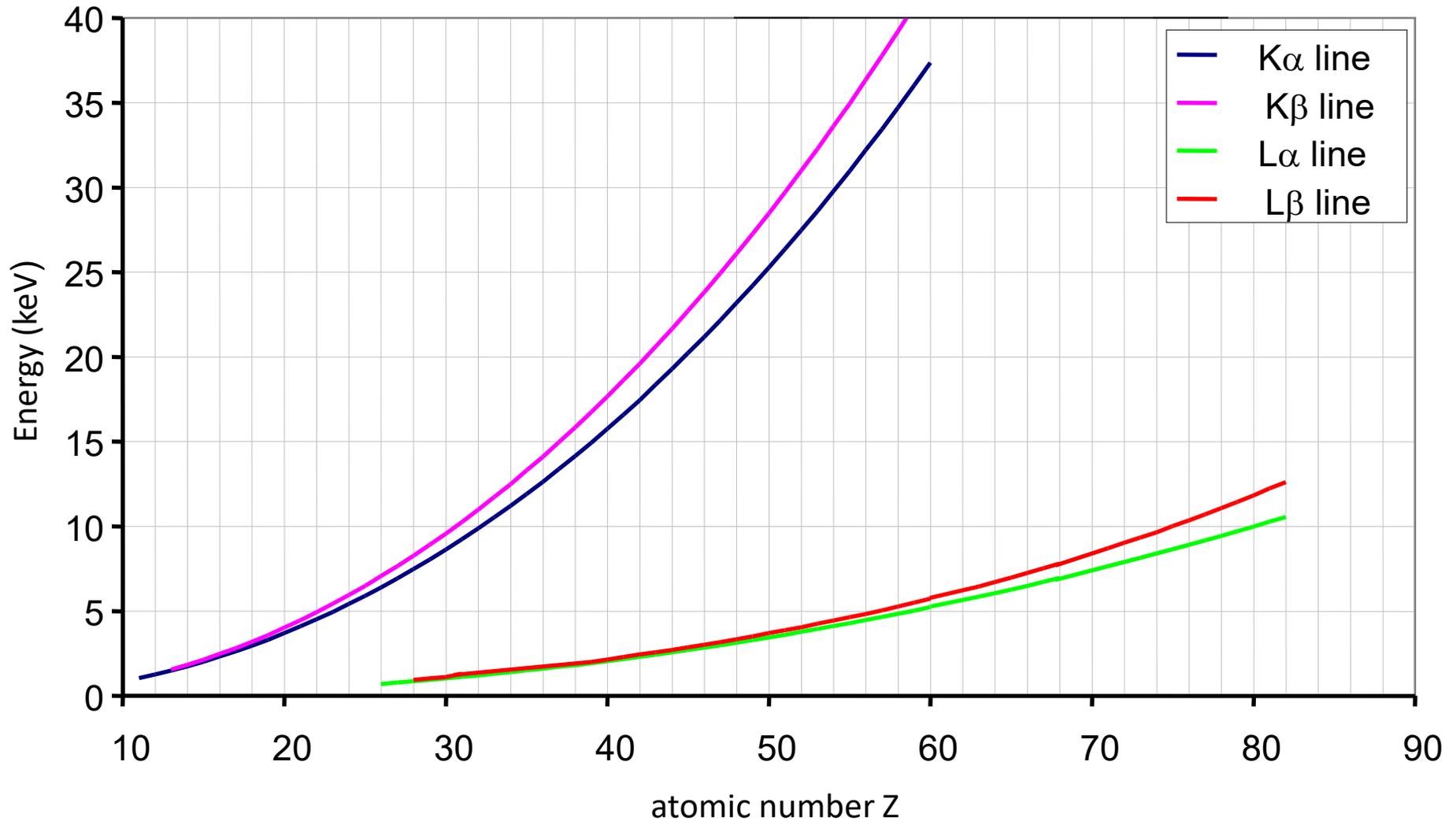
Moseley dedusse la sua legge nel 1913 empiricamente anche se è ricavabile dai modelli atomici:

$$E = h\nu = E_i - E_f = \frac{m_e e^2 (Ze)^2}{8h^2 \epsilon_0^2} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$



Correggendo per un fattore di schermo della carica nucleare da parte degli elettroni più interni si ottiene la legge di Moseley

ENERGIA DEI RAGGI X DI DISECCITAZIONE ATOMICA



SEZIONE D'URTO DI PRODUZIONE X

La sezione d'urto di produzione σ_p di raggi X di energia E_x da parte di protoni di energia E_p sarà data da:

$$\sigma_p(E_p, E_x) = \sigma_{ion}(E_p, i) \omega_i(Z) k(E_x) \quad i = K, L_I, L_{II}, L_{III}, M_I, \dots$$

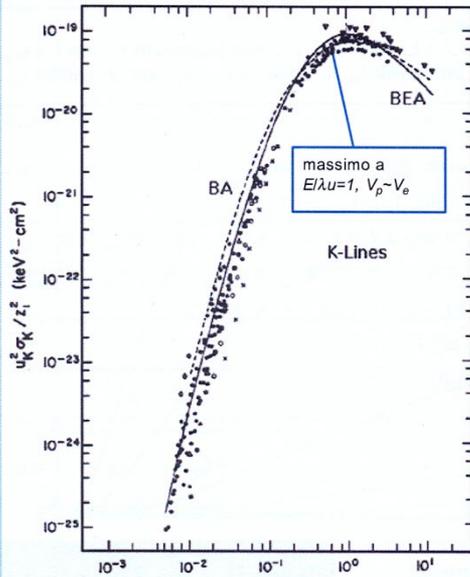
σ_{ion} é la sezione d'urto di produzione di una lacuna nella shell considerata,

ω_i é il prodotto di fluorescenza, ossia la probabilità che la lacuna venga riempita con emissione di un fotone

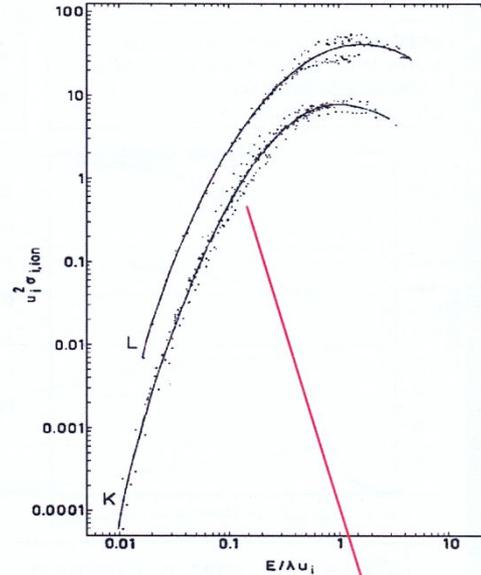
(processo competitivo: *emissione Auger* con il fotone che subisce un effetto fotoelettrico su uno degli elettroni esterni e lo estrae)

k é il branching ratio della riga E_x rispetto a tutte le possibili righe (i.e. energie dei fotoni X) che possono essere emesse nel riempimento della lacuna elettronica

Sezione d'urto di Ionizzazione



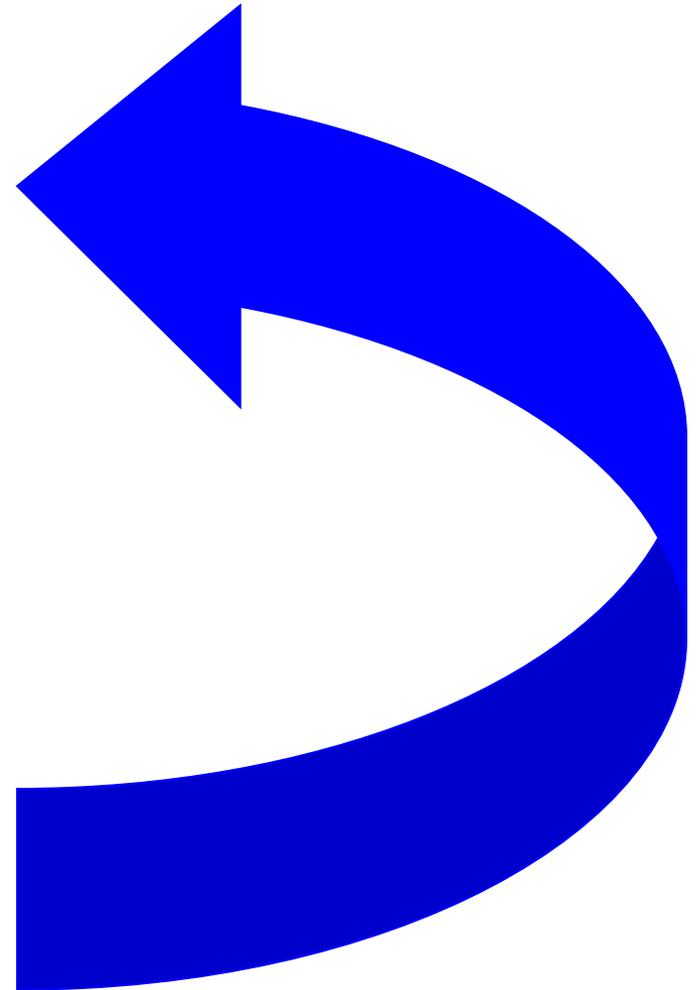
$$\lambda = \frac{M_p}{m_e}$$



fit polinomiale delle sezioni d'urto

$$\ln(\sigma[b]u^2[\text{keV}^2]) = \sum_{n=0}^{n=5} a_n [\ln(E[\text{keV}]/\lambda u[\text{keV}])]^n$$

MODELLI PER IL CALCOLO DI σ_{ion}



La **PWBA (Plane Wave Born Approximation)** considera la particella incidente come un'onda piana ed il suo potenziale coulombiano come una **perturbazione che da luogo alla transizione elettronica dallo stato discreto considerato ad uno stato nel continuo**. Trascura la produzione di lacune con eccitazione dell'elettrone ad un orbitale non occupato ma legato. **La PWBA corretta anche per effetti relativistici riproduce bene i dati sperimentali solo per energie elevate**. Il limite di validità per la ionizzazione della shell K è (e.g. 0.1 MeV nel Ca e 0.6 MeV nello Ag) dove u_k è l'energia di legame della shell

$$E_p / u_k(Z) > 24$$

La **BEA (Binary Encounter Approximation)** considera che l'interazione avvenga fra il **protone ed un elettrone sostanzialmente libero con il nucleo che stabilisce soltanto la distribuzione di momento dell'elettrone**. La collisione è dunque calcolata esattamente come la collisione fra una particella incidente di momento k_1 con un elettrone libero di momento k_2 . La sezione d'urto è ottenuta sommando su tutti i possibili $k=k_2-k_1$ compatibili con un salto energetico ΔE . Usando le **distribuzioni di velocità calcolate per gli atomi idrogenoidi** la BEA prevede una **legge di scala** per i valori di sezione d'urto:

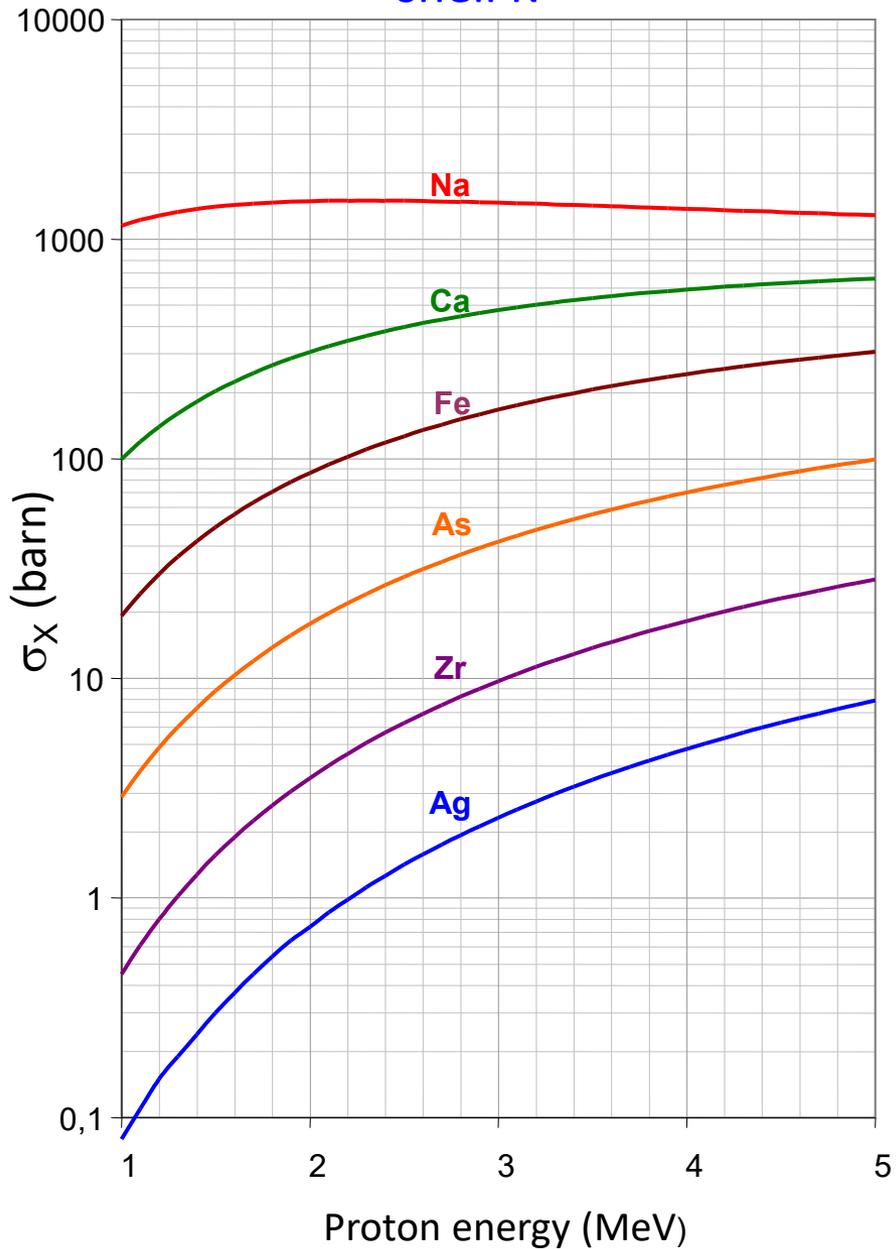
$$u^2 \sigma_{ion} = z_p^2 f[E_1 / \lambda u, \lambda]$$

$$\lambda = \frac{M_p}{m_e}$$

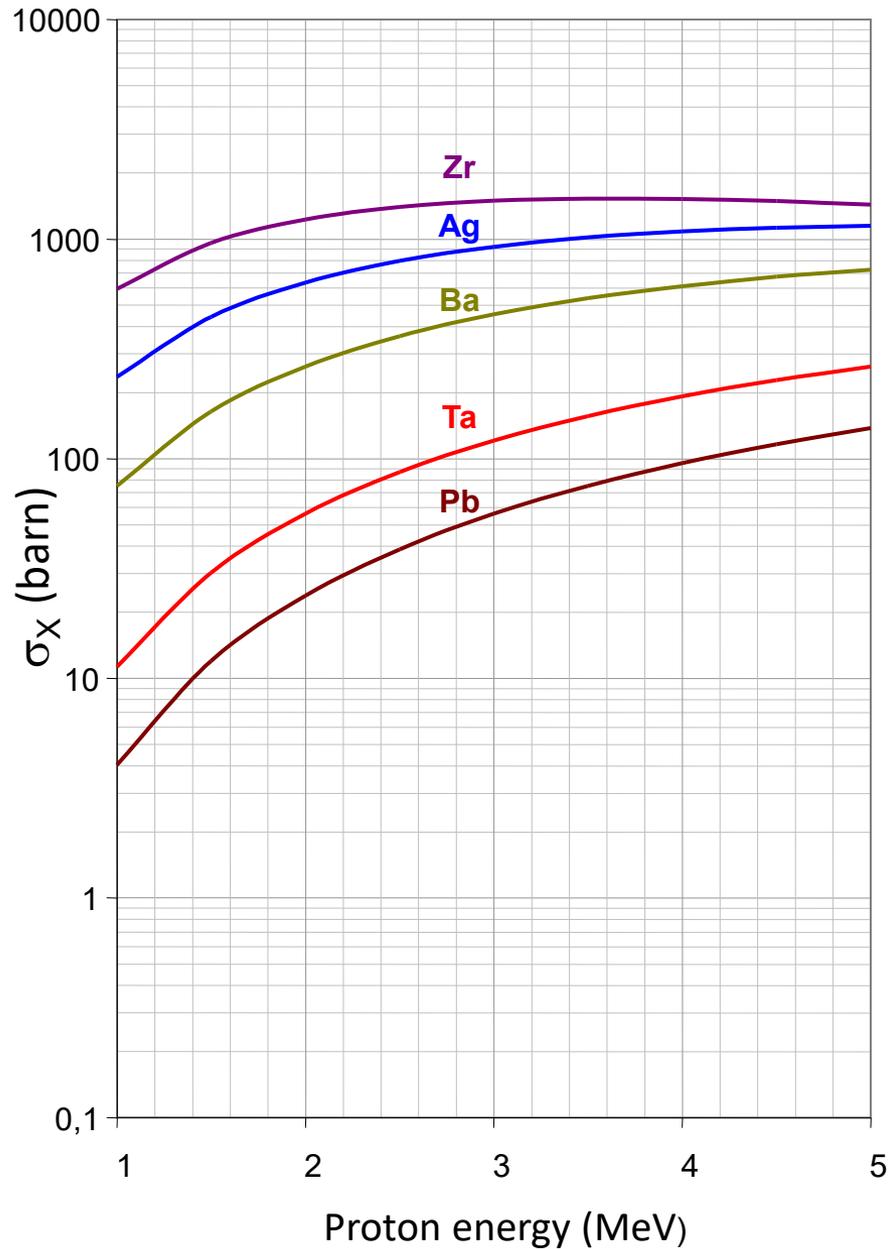
dove λ è il rapporto fra la massa del proiettile e la massa dell'elettrone, u è al solito l'energia di legame per la shell considerata, z_p , E_1 sono rispettivamente la carica e l'energia del proiettile ed f è una funzione universale che di fatto non dipende da λ . **La BEA riproduce i dati in maniera molto soddisfacente anche a energie più basse.**

PROBABILITÀ DI IONIZZAZIONE

shell K



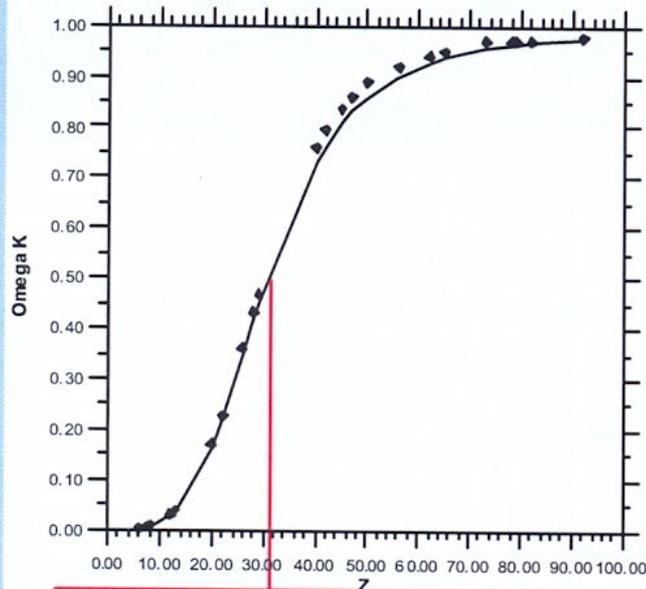
shell L



RESA (YIELD) DI FLUORESCENZA = σ_x/σ_{ion}

Prodotto di Fluorescenza

Shell K: formule semiempiriche basate sull'evidenza teorica che le probabilità di transizione radiativa sono **proporzionali a Z^4** e su estese tabulazioni



$$\sqrt[4]{\frac{\omega_K}{1-\omega_K}} = 0.015 + 0.327 \cdot Z - 0.64 \cdot 10^{-6} Z^3$$

vprodotti di fluorescenza
corretti

$$v = \exp(b_1 + b_2 Z + b_3 Z^2)$$

ω rappresenta la percentuale di atomi ionizzati che **ritornano allo stato fondamentale con emissione di raggi X.**

Shell L: aggiustamenti **non radiativi** della lacuna prodotta. Lacuna da L_I a L_{II} con probabilità f_{12} , da L_I a L_{III} con probabilità f_{13} . Lacuna da L_{II} a L_{III} con probabilità f_{23} .

$$\sigma_{x,I} = \omega_I \cdot \sigma_{ion,I}$$

$$\sigma_{x,II} = \omega_{II} \cdot (f_{12} \sigma_{ion,I} + \sigma_{ion,II})$$

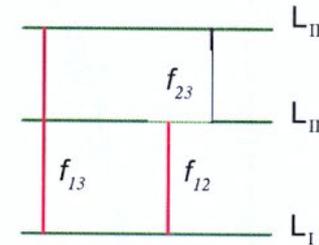
$$\sigma_{x,III} = \omega_{III} \cdot (f_{23}(f_{12} \sigma_{ion,I} + \sigma_{ion,II}) + f_{13} \sigma_{ion,I} + \sigma_{ion,III})$$

$$\sigma_{total} = \sigma_{x,I} + \sigma_{x,II} + \sigma_{x,III} = v_I \sigma_{ion,I} + v_{II} \sigma_{ion,II} + v_{III} \sigma_{ion,III}$$

$$v_I = \omega_I + f_{12} \omega_{II} + \omega_{III} (f_{13} + f_{12} f_{23})$$

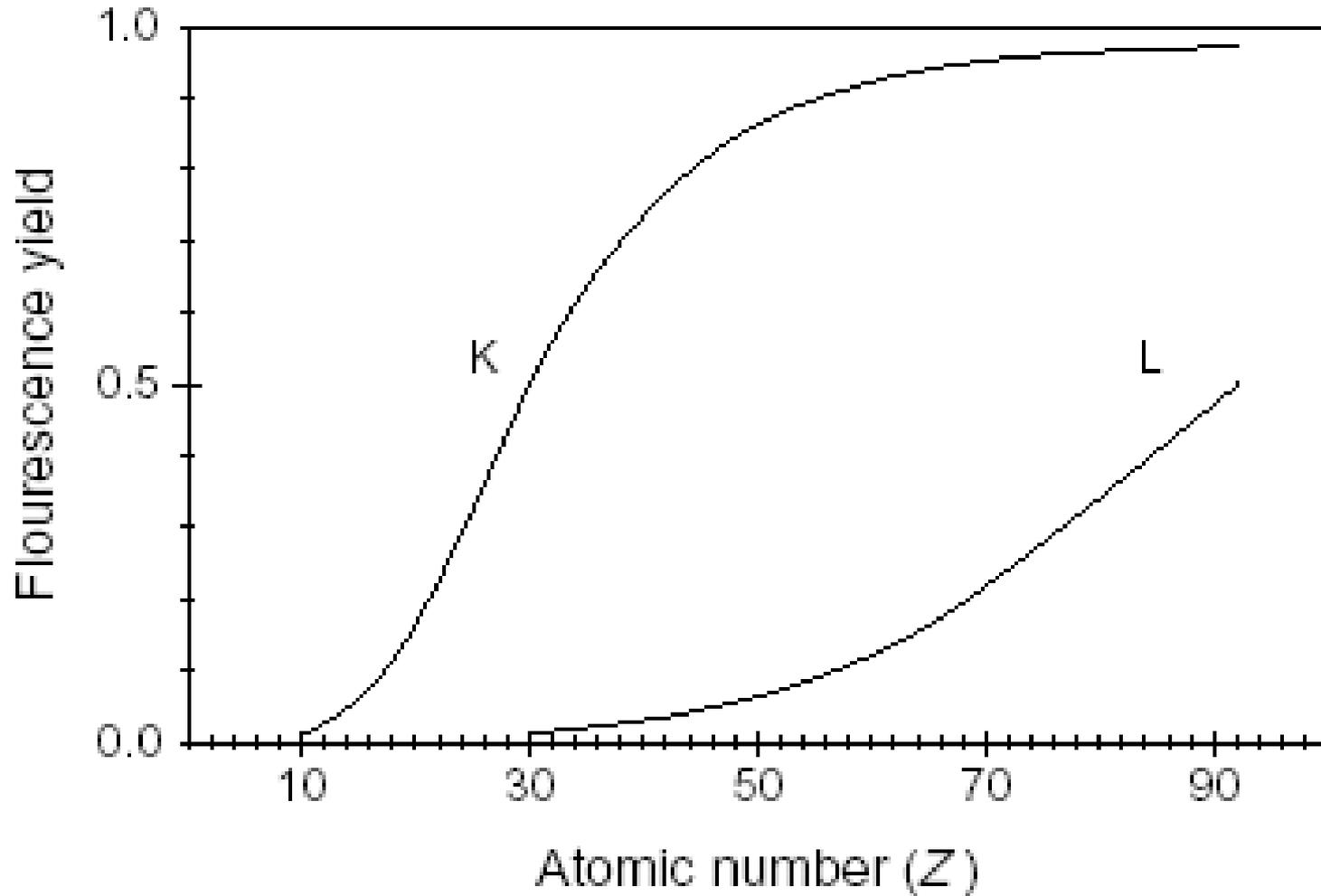
$$v_{II} = \omega_{II} + f_{23} \omega_{III}$$

$$v_{III} = \omega_{III}$$



	L I	L II	L III
b1	-8.1139	-7.8754	-7.8215
b2	-0.14534	0.13725	0.135
b3	6.982e-4	-6.209e-4	6.3e-4

RESA (YIELD) DI FLUORESCENZA = σ_x/σ_{ion}



FORMAZIONE DELLO SPETTRO

Branching Ratio

Le branching ratio k delle varie righe che possono essere emesse durante il processo di riempimento della lacuna sono estesamente tabulate nei programmi di deconvoluzione degli spettri X.

Produzione di raggi X Conclusioni

- Il numero di X prodotti aumenta rapidamente con l'energia fino a raggiungere un massimo quando la velocità del proiettile uguaglia la velocità media dell'elettron e avente una energia di legame u (assunta uguale alla energia cinetica) ossia quando:

$$E \approx \frac{Am_p}{m_e} u$$

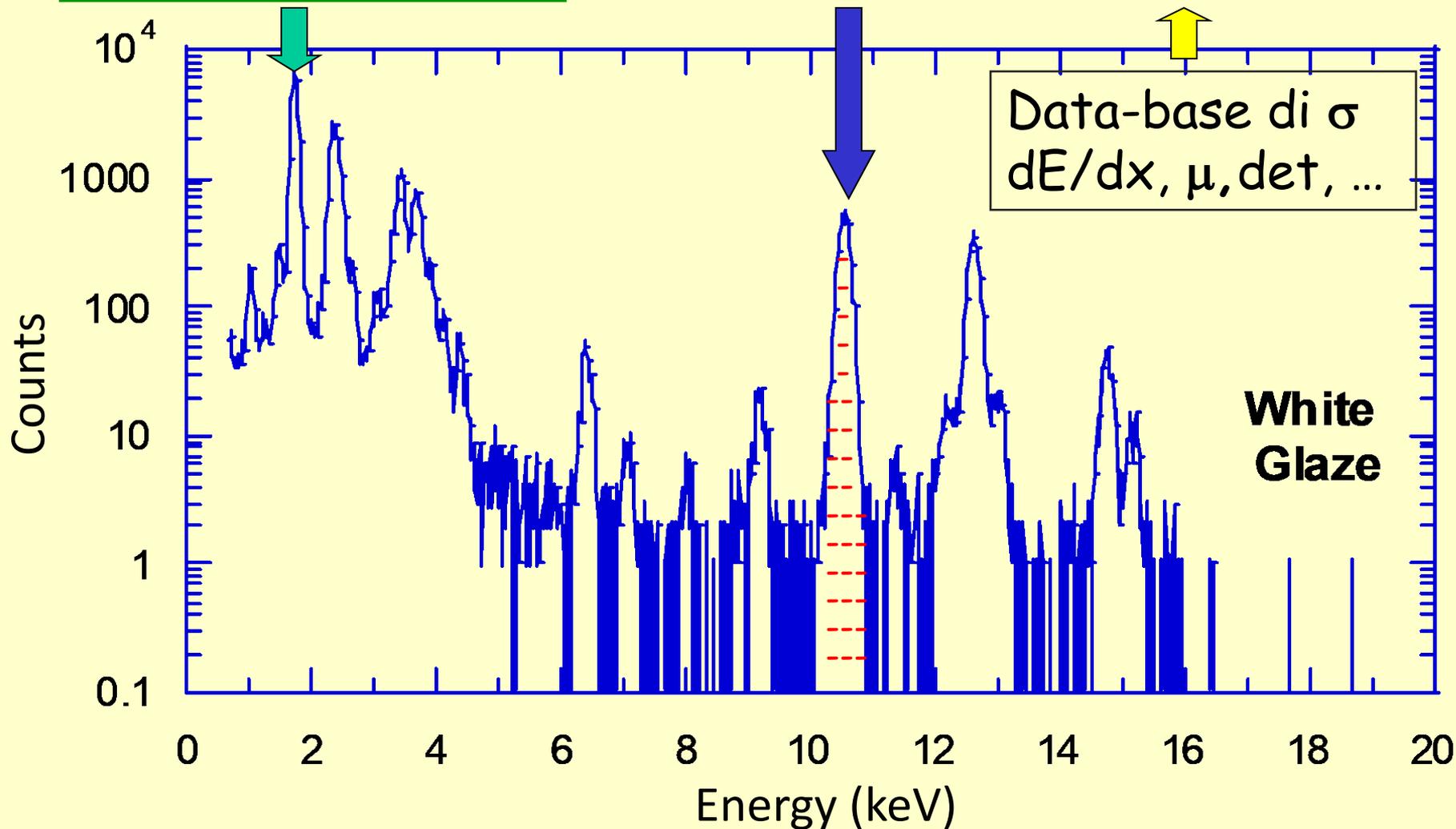
- Per ciascun elemento è più alta la produzione per le righe L che per le K . Le righe M , non sono normalmente considerate nell'analisi quantitativa. Di fatto si opera sulle principali righe K per una analisi quantitativa degli elementi fino a $Z=50$ e sulle principali righe L per elementi di Z più alto, **tenendo conto delle righe M principalmente per migliorare la qualità dei fit.**
- Il problema della identificazione di un elemento e della sua quantificazione è sempre legato alla **ottimizzazione del rapporto segnale rumore**. Per uno spettro X prodotto con PIXE il fondo, di cui discuteremo brevemente la natura fisica, è rappresentato da una **curva continua** alle quale sono eventualmente sovrapposte **righe X dovute ad impurezze** presenti nei substrati sui quali sono depositati in molti casi i campioni da analizzare.

$$u = \frac{1}{2} m_e v_e^2 \quad E = \frac{1}{2} Am_p v_p^2$$
$$v_e^2 = v_p^2 \rightarrow \frac{2u}{m_e} = \frac{2E}{Am_p} \rightarrow E = \frac{Am_p}{m_e} u$$

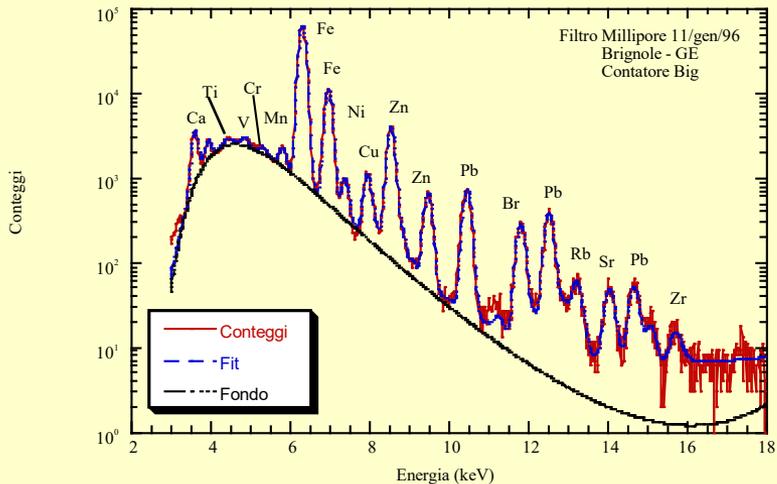
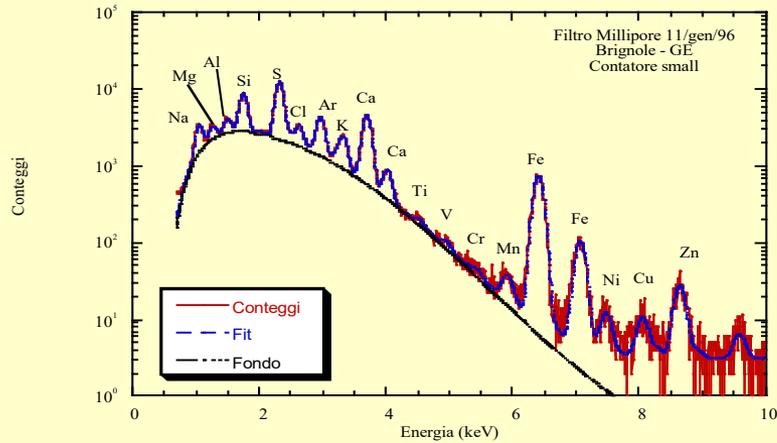
SPETTRI DI FLUORESCENZA X

La posizione del picco identifica l'elemento

L'area del picco è proporzionale alla concentrazione



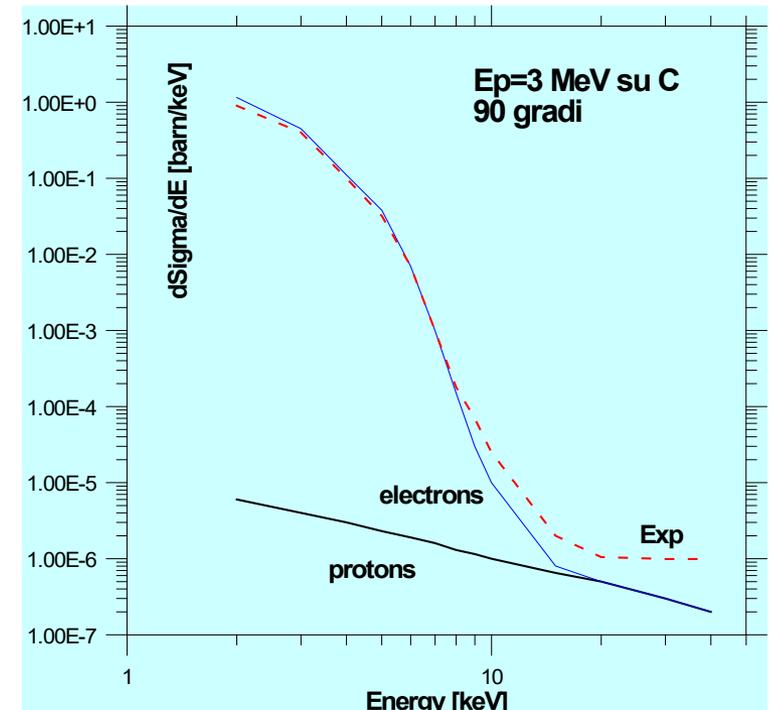
SPETTRI PIXE: SEGNALE E FONDO



Il contributo maggiore al fondo viene dalla radiazione di frenamento degli elettroni secondari messi in moto dal processo di ionizzazione:

$$E_x \approx \frac{4m_e m_p}{(m_e + m_p)^2} E_p$$

Energia massima che il proiettile può trasferire ad un e^- libero (urto frontale). Es. $E_p = 3 \text{ MeV} \rightarrow E_x = 7 \text{ keV}$



Sopra 10 keV (solitamente) il fondo è dominato dal frenamento dei proiettili

CALCOLO DI $E_X = E_{\text{MAX}}$ DELLO SPETTRO DI BREMSSTRAHLUNG

$$\begin{cases} E_p = E_X + E'_p \\ P_p = P_X + P'_p \end{cases} \quad \begin{cases} E_p = E_X + E'_p \\ \sqrt{2M_p E_p} = \sqrt{2m_e E_X} + \sqrt{2M_p E'_p} \end{cases} \quad \begin{cases} E_p = E_X + E'_p \\ \sqrt{2M_p E_p} - \sqrt{2M_p E'_p} = \sqrt{2m_e E_X} \end{cases}$$

$$\begin{cases} E'_p = E_p - E_X \\ 2M_p E_p + 2M_p E'_p - 2\sqrt{4M_p^2 E_p E'_p} = 2m_e E_X \end{cases}$$

$$M_p E_p + M_p (E_p - E_X) - 2M_p \sqrt{E_p (E_p - E_X)} = m_e E_X$$

$$M_p E_p + M_p E_p - M_p E_X - 2M_p \sqrt{E_p (E_p - E_X)} = m_e E_X$$

$$2M_p E_p - M_p E_X - 2M_p \sqrt{E_p (E_p - E_X)} = m_e E_X$$

$$E_p - \frac{E_X}{2} - \frac{E_X}{2} \frac{m_e}{M_p} = \sqrt{E_p (E_p - E_X)}$$

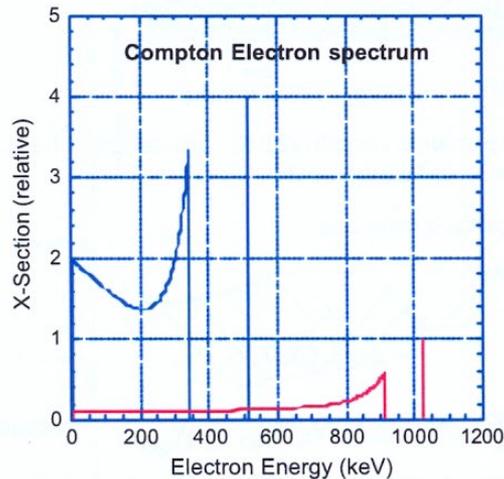
$$\frac{E_X^2 (M_p + m_e)^2}{4 M_p^2} = E_X E_p \left(\frac{M_p + m_e}{M_p} - 1 \right)$$

$$\frac{E_X (M_p + m_e)^2}{4 M_p} = E_p m_e$$

$$E_X = E_p \frac{4m_e M_p}{(M_p + m_e)^2}$$

ALTRI CONTRIBUTI AL FONDO NELLO SPETTRO PIXE

Fondi di Misura: contributi minori



Reazioni nucleari. Sono possibili se l'energia della particella incidente supera la soglia di canali nucleari in cui sono prodotti fotoni di energia = 100 keV. Interagendo con il rivelatore Si(Li) danno origine, tramite le **loro spalle compton**, a fondi nella zona delle righe di interesse.

$$h\nu' = \frac{h\nu}{1 + \frac{h\nu}{m_e c^2} (1 - \cos\theta)} \Rightarrow$$
$$h\nu'_{\min} = \frac{h\nu}{1 + 2h\nu/m_e c^2} \Rightarrow E_e^{\text{Max}} = h\nu - h\nu'_{\min}$$

Il fotone diffuso normalmente **fugge dal rivelatore** mentre l'elettrone Compton rilascerà uno spettro continuo di energia fino alla massima indicata in formula. Le sezioni d'urto nucleari sono **molto inferiori a quella di ionizzazione** per cui questo fondo é significativo solo per $E_p \gg 3$ MeV e per concentrazioni da rivelare al limite delle possibilità del metodo.

Scariche elettriche . Se il campione irraggiato non conduce bene corrente si può creare su di esso un accumulo di carica che verrà equilibrato con scariche verso i conduttori più vicini. Scarica → elettroni secondari → fondo di bremsstrahlung. Neutralizzare la carica positiva con un emettitore termoionico.

SENSIBILITÀ DELLE ANALISI PIXE (MDL)

Minimum Detection Limit (MDL)

- Il fondo dipende dalla composizione del campione ed è dunque difficilmente valutabile a priori .
- Fissate le condizioni sperimentali esso può essere misurato disponendo di un campione **bianco, che è idealmente del tutto identico a quello di interesse salvo che per la mancanza dell'elemento che ci interessa**.
- Nella pratica **se il picco del segnale risulta visibile**, calcoliamo il fondo mediando in due zone al di sopra e al di sotto del picco entrambe di larghezza pari agli n canali su cui si estende il picco.
- Se **il picco non risulta visibile** possiamo calcolare il fondo integrando sugli n canali (6σ di norma) sui quali ci aspetteremmo di vedere il picco.

Definiamo un **criterio di misurabilità** attraverso lo MDL (Min. Detect. Limit):

Scelta a) MDL \leftrightarrow Area picco \leftrightarrow conteggio fondo

$$MDL = \text{fondo}$$

Scelta b) MDL \leftrightarrow area picco che eccede l'incertezza statistica del conteggio del fondo ad un livello di **confidenza definito**. A livello di confidenza = 95 %

$$MDL = 3.29\sqrt{\text{fondo}}$$

Nella pratica scegliamo

$$MDL = 3\sqrt{\text{fondo}} = 3\sigma$$

- **Livello misurabile** occorre definire a priori un errore di misura . Se vogliamo un errore statistico al più del 5% per un picco che si estende su 10 canali con un fondo medio per canale di 100 conteggi dovremo contare almeno 500 colpi dovuti alla sola emissione ossi a un totale di 1500 colpi sotto il picco.

PRODUZIONE DI RAGGI X CON LA PIXE

Quando un fascio di particelle incide su un campione, supposto per semplicità sottile ($E_{\text{beam}} = \text{cost} \rightarrow \Delta x \sim 10 \mu\text{m}$) il numero di X prodotti dagli atomi con numero atomico = Z (**Yield**) è dato da:

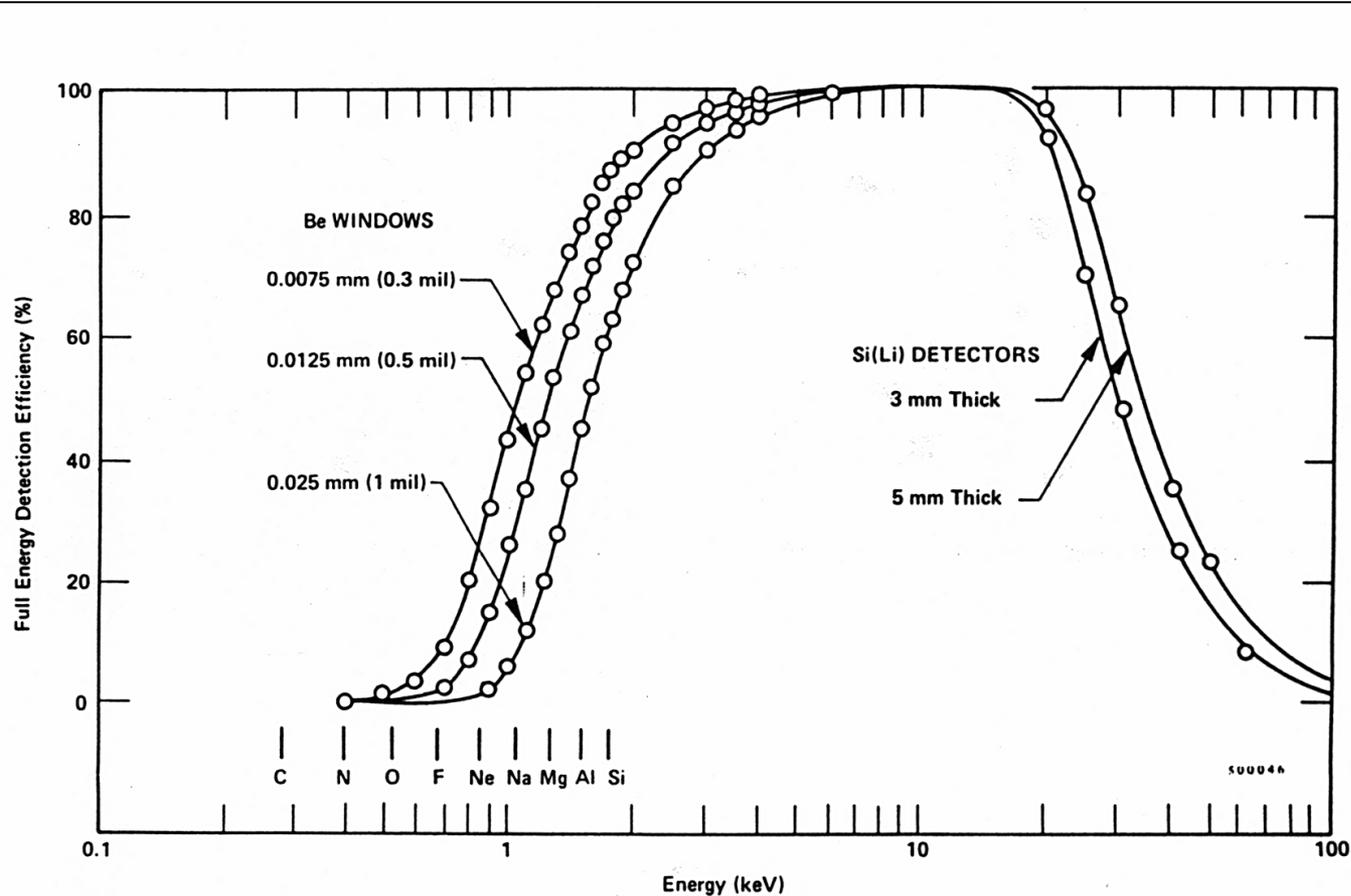
$$Y_Z = I_0 \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon(E_Z) \frac{N_0 \rho}{A} w_Z \frac{dx}{\cos \vartheta} \sigma_F(E_Z, E_0)$$

The diagram shows the yield equation $Y_Z = I_0 \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon(E_Z) \frac{N_0 \rho}{A} w_Z \frac{dx}{\cos \vartheta} \sigma_F(E_Z, E_0)$ enclosed in a light green box. Each term is circled in a different color, with an arrow pointing to a descriptive label below it:

- I_0 (red circle) points to "n. particelle incidenti" (red text).
- $\frac{\Omega}{4\pi}$ (blue circle) points to "Fraz. Angolo solido" (blue text).
- $\varepsilon(E_Z)$ (black circle) points to "Eff. rivelatore" (black text).
- $\frac{N_0 \rho}{A}$ (green circle) points to "n. atomi cm^{-3} dell'elemento Z" (green text).
- w_Z (black circle) points to "n. atomi cm^{-3} dell'elemento Z" (green text).
- $\frac{dx}{\cos \vartheta}$ (pink circle) points to "Spessore del campione" (pink text).
- $\sigma_F(E_Z, E_0)$ (brown circle) points to "Sez. d'urto di produzione di X di energia E_Z con $E_{\text{beam}} = E_0$ " (brown text).

RIVELAZIONE DEGLI X DI DISECCITAZIONE

Si utilizzano rivelatori al Silicio, raffreddati con LN_2 o per effetto Peltier per diminuirne il rumore elettronico e migliorare la risoluzione energetica, **gli spessori sono ~ mm**



Calculated Full-Energy Detection Efficiency Curve for Si(Li) X-Ray Detectors.

The loss in efficiency at high energies is due to detector thickness. At low energies, only the attenuation due to the beryllium window is considered.

LE RIGHE X «PRINCIPALI»

1	1																18					
1	H 1 Hydrogen 1.008																	He 2 Helium 4.003				
2	Li 3 Lithium 6.939 K α 0.0544 p 0.534	Be 4 Beryllium 9.012 K α 0.1088 p 1.85															B 5 Boron 10.811 K α 0.1834 p 2.34	C 6 Carbon 12.011 K α 0.2774 p 2.25	N 7 Nitrogen 14.007 K α 0.3924 p 2.33	O 8 Oxygen 15.999 K α 0.5249 p 2.07	F 9 Fluorine 18.998 K α 0.6768 p 2.33	Ne 10 Neon 20.173 K α 0.8485 p 2.69
3	Na 11 Sodium 22.990 K α 1.0410 p 0.97	Mg 12 Magnesium 24.312 K α 1.2536 p 1.74															Al 13 Aluminum 26.982 K α 1.4866 p 2.69	Si 14 Silicon 28.086 K α 1.7398 p 2.33	P 15 Phosphorus 30.974 K α 2.0134 p 1.83	S 16 Sulfur 32.064 K α 2.3075 p 2.07	Cl 17 Chlorine 35.453 K α 2.6219 p 3.12	Ar 18 Argon 39.948 K α 2.9571 p 3.12
4	K 19 Potassium 39.102 K α 3.3129 p 0.86	Ca 20 Calcium 40.08 K α 3.6905 L α 0.3413 p 1.53	Sc 21 Scandium 44.956 K α 4.0892 L α 0.3955 p 2.99	Ti 22 Titanium 47.90 K α 4.5089 L α 0.4522 p 4.51	V 23 Vanadium 50.942 K α 4.9498 L α 0.5113 p 6.10	Cr 24 Chromium 51.996 K α 5.4117 L α 0.5729 p 7.19	Mn 25 Manganese 54.938 K α 5.8951 L α 0.6374 p 7.43	Fe 26 Iron 55.847 K α 6.3996 L α 0.7048 p 7.87	Co 27 Cobalt 58.933 K α 6.9254 L α 0.7763 p 8.85	Ni 28 Nickel 58.71 K α 7.4725 L α 0.8515 p 8.90	Cu 29 Copper 63.546 K α 8.0413 L α 0.9297 p 8.96	Zn 30 Zinc 65.37 K α 8.6313 L α 1.0118 p 7.130	Ga 31 Gallium 69.72 K α 9.2429 L α 1.0979 p 5.91	Ge 32 Germanium 72.59 K α 9.8762 L α 1.1880 p 5.32	As 33 Arsenic 74.922 K α 10.5320 L α 1.2820 p 5.72	Se 34 Selenium 78.96 K α 11.2069 L α 1.3751 p 4.79	Br 35 Bromine 79.904 K α 11.9089 L α 1.4805 p 3.12	Kr 36 Krypton 83.80 K α 12.6329 L α 1.5861 p 3.12				
5	Rb 37 Rubidium 85.47 K α 13.3757 L α 1.6942 p 1.53	Sr 38 Strontium 87.62 K α 14.1429 L α 1.8066 p 2.60	Y 39 Yttrium 88.905 K α 14.9334 L α 1.9226 p 4.47	Zr 40 Zirconium 91.22 K α 15.7473 L α 2.0424 p 6.50	Nb 41 Niobium 92.906 K α 16.5840 L α 2.1659 p 8.57	Mo 42 Molybdenum 95.94 K α 17.4446 L α 2.2932 p 10.22	Tc 43 Technetium 99 K α 18.3286 L α 2.4240 p 11.46	Ru 44 Ruthenium 101.07 K α 19.2365 L α 2.5586 p 12.20	Rh 45 Rhodium 102.905 K α 20.2164 L α 2.6968 p 12.44	Pd 46 Palladium 106.4 K α 21.1775 L α 2.8387 p 12.62	Ag 47 Silver 107.868 K α 22.1633 L α 2.9844 p 10.49	Cd 48 Cadmium 112.40 K α 23.1740 L α 3.1338 p 8.65	In 49 Indium 114.82 K α 24.2101 L α 3.2870 p 7.31	Sn 50 Tin 118.69 K α 25.2718 L α 3.4440 p 7.30	Sb 51 Antimony 121.75 K α 26.3595 L α 3.6048 p 6.52	Te 52 Tellurium 127.60 K α 27.4727 L α 3.7694 p 6.24	I 53 Iodine 126.904 K α 28.6125 L α 3.9377 p 4.94	Xe 54 Xenon 131.30 K α 29.7793 L α 4.1100 p 4.94				
6	Cs 55 Caesium 132.905 L α 4.2865 p 1.90	Ba 56 Barium 137.34 L α 4.4663 p 3.50	La 57 Lanthanum 138.91 L α 4.6510 M α 0.8332 p 6.19	Hf 72 Hafnium 178.49 L α 7.8991 M α 1.6446 p 13.09	Ta 73 Tantalum 180.948 L α 8.1462 M α 1.7056 p 16.60	W 74 Tungsten 183.85 L α 8.3977 M α 1.7744 p 19.30	Re 75 Rhenium 186.2 L α 8.6526 M α 1.8425 p 21.04	Os 76 Osmium 190.2 L α 8.9119 M α 1.9104 p 22.57	Ir 77 Iridium 192.22 L α 9.1752 M α 1.9779 p 22.50	Pt 78 Platinum 195.09 L α 9.4424 M α 2.0485 p 21.45	Au 79 Gold 196.967 L α 9.7135 M α 2.1205 p 19.32	Hg 80 Mercury 200.59 L α 9.9890 M α 2.1953 p 13.55	Tl 81 Thallium 204.37 L α 10.2687 M α 2.2683 p 11.85	Pb 82 Lead 207.19 L α 10.5517 M α 2.3426 p 11.36	Bi 83 Bismuth 208.980 L α 10.8390 M α 2.4197 p 9.80	Po 84 Polonium 210 L α 11.1309 p 9.32	At 85 Astatine 210 L α 11.4270 p 9.32	Rn 86 Radon 222 L α 11.7272 p 9.32				
7	Fr 87 Francium 223 L α 12.0315 p 5.00	Ra 88 Radium 226 L α 12.3999 p 5.00	Ac 89 Actinium 227 L α 12.6522 p 10.07																			

Relative X-ray intensities

K α = 100
K β = 20
L α = 100
L β = 70
L γ = 10

Key

Symbol: Ru
Atomic number: 44
Atomic weight: 101.07
Density: ρ 12.20 g/cm³

Principal lines keV:
K α 19.2365
L α 2.5586

Energy to wavelength conversion

$$\text{Wavelength (\AA)} = \frac{12.3983}{\text{Energy (keV)}}$$

6	Ce 58 Cerium 140.12 L α 4.8403 M α 0.8531 p 6.77	Pr 59 Praseodymium 140.907 L α 5.0338 M α 0.9292 p 6.77	Nd 60 Neodymium 144.24 L α 5.2305 M α 0.9778 p 7.00	Pm 61 Promethium 145 K α 38.7253 L α 5.4326 p 7.20	Sm 62 Samarium 150.35 L α 5.6361 M α 1.0809 p 7.49	Eu 63 Europium 151.96 L α 5.8458 M α 1.1312 p 5.25	Gd 64 Gadolinium 157.25 L α 6.0574 M α 1.1853 p 7.86	Tb 65 Terbium 158.924 L α 6.2729 M α 1.2398 p 8.25	Dy 66 Dysprosium 162.50 L α 6.4953 M α 1.2928 p 8.55	Ho 67 Holmium 164.930 L α 6.7199 M α 1.3476 p 8.79	Er 68 Erbium 167.26 L α 6.9488 M α 1.4057 p 9.15	Tm 69 Thulium 168.934 L α 7.1799 M α 1.4621 p 9.31	Yb 70 Ytterbium 173.04 L α 7.4157 M α 1.5215 p 9.65	Lu 71 Lutetium 174.97 L α 7.6556 M α 1.5814 p 9.85
7	Th 90 Thorium 232.038 L α 12.8690 M α 2.9915 p 11.64	Pa 91 Protactinium 231 L α 13.2909 M α 3.0777 p 15.40	U 92 Uranium 238.03 L α 13.6130 M α 3.1653 p 19.07	Np 93 Neptunium 237 L α 13.9444 p 29.25	Pu 94 Plutonium 244 L α 14.2788 p 19.50	Am 95 Americium 243 L α 14.6174 p 13.67	Cm 96 Curium 247 L α 14.9544 p 13.51	Bk 97 Berkelium 247 L α 15.3065 p 14.00	Cf 98 Californium 251 L α 15.6544	Es 99 Einsteinium 254	Fm 100 Fermium 257	Md 101 Mendelevium 256	No 102 Nobelium 259	Lr 103 Lawrencium 262

MISURA DELL'EFFICIENZA (CURVA DI "SENSIBILITÀ")

Misure per confronto con Campioni Standard

La **tecnica principalmente adottata** per estrarre da una analisi PIXE lo spessore incognito dell'elemento cercato ρx consiste nell'utilizzare campioni di spessore noto, eventualmente **certificato**, quali **standard** di riferimento. Si eseguono **due misure distinte con il medesimo fascio ed il medesimo apparato**. Supponiamo di operare su campioni sottili. Con lo standard si ottiene:

$$N_S = \frac{Q_S}{e} \frac{N_0 \rho}{A} \frac{\Omega}{4\pi \cos \vartheta} \frac{x_S}{\vartheta} \varepsilon(E_X) \sigma_p(E_X, E_p)$$

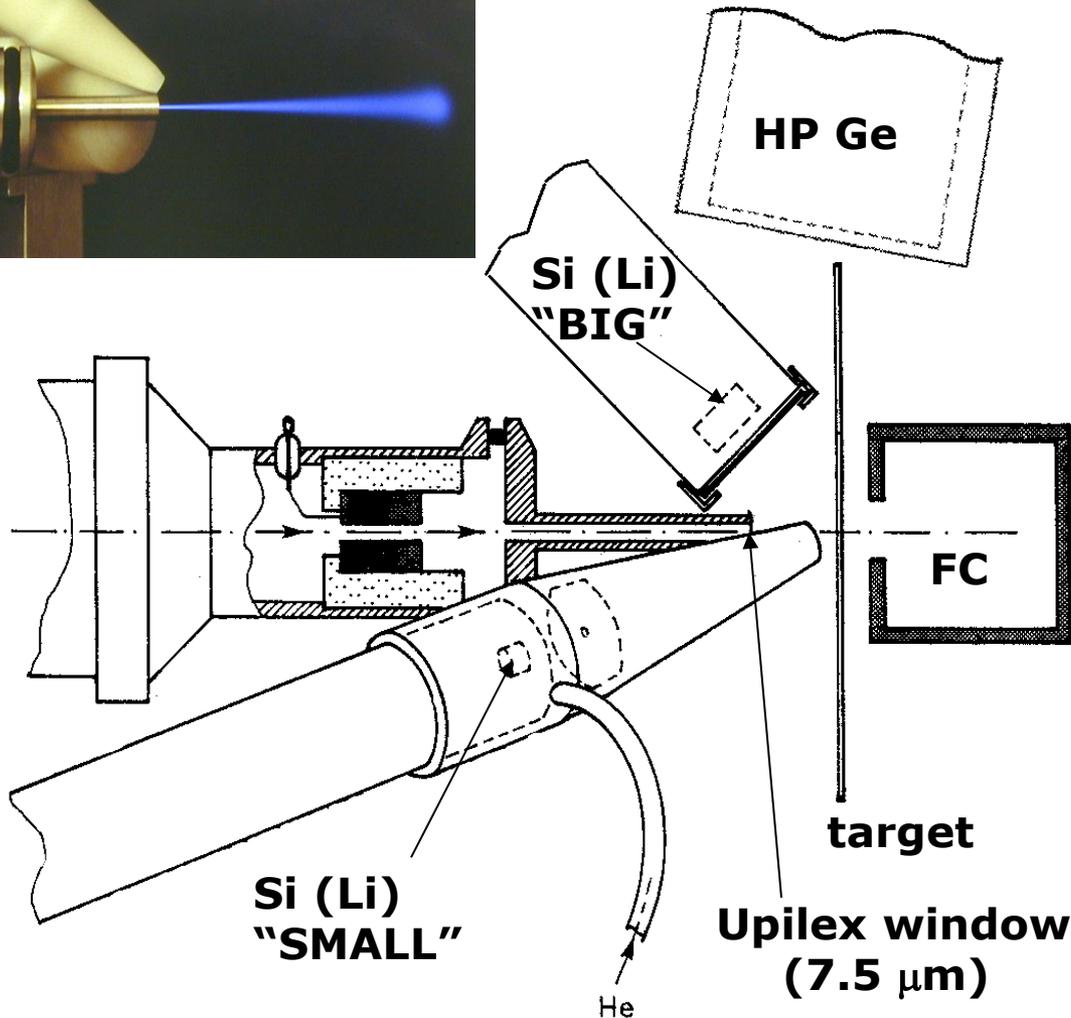
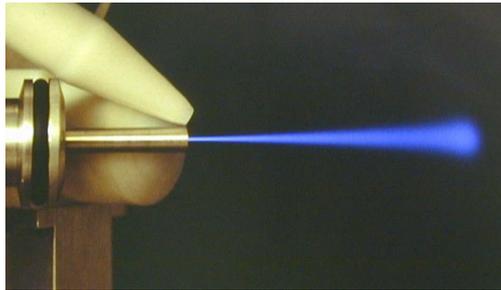
Col campione incognito si ottiene:

$$N_X = \frac{Q_X}{e} \frac{N_0 \rho}{A} \frac{\Omega}{4\pi \cos \vartheta} \frac{x}{\vartheta} \varepsilon(E_X) \sigma_p(E_X, E_p)$$

$$\frac{N_X}{N_S} = \frac{Q_X}{Q_S} \frac{x}{x_S} \quad \rightarrow \quad x = x_S \frac{N_X}{N_S} \frac{Q_S}{Q_X}$$

Col che si ottiene la misura dello spessore incognito a partire da **misure di aree il cui errore statistico può essere facilmente ridotto**, da **misure di cariche il cui errore corrisponde alla sensibilità dello strumento utilizzato e da una misura di spessore effettuabile per altra via (R.B.S.) e affetta solitamente da un errore di $\pm 5\%$** . Si elidono invece i termini geometrici e le sezioni d'urto che sono difficilmente misurabili e che possono portare ad errori molto più alti.

PIXE: CONFIGURAZIONE TIPICA A DUE RIVELATORI



«External beam set-up»

Proton beam

$E \sim 3 \text{ MeV}$,

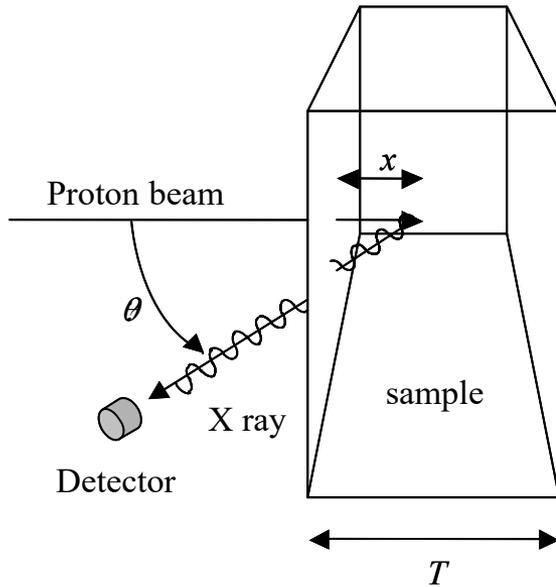
$I \sim 5\text{-}15 \text{ nA}$,

$d \sim 1\text{-}3 \text{ mm}$

2 Si(Li) detectors,

Time per sample: 10 min.

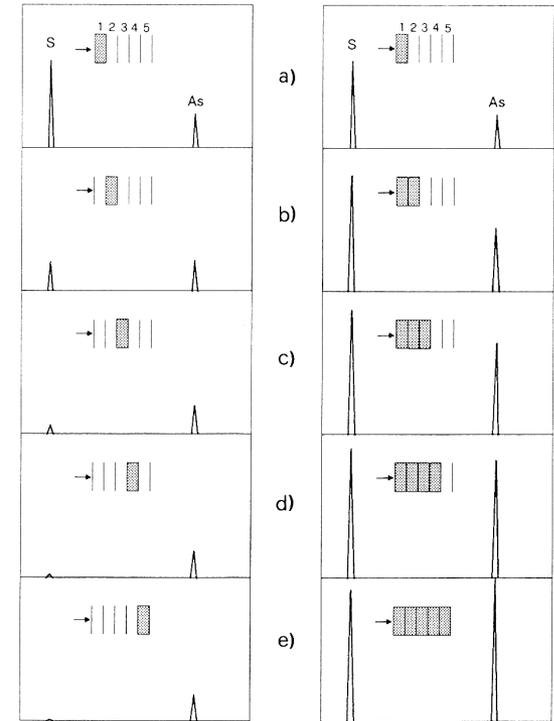
CAMPIONI "SPESSI"



I raggi X vengono prodotti a varie profondità (al max. fino al range dei proiettili nel materiale) corrispondenti a diverse energie dei proiettili (e quindi a diverse σ_x) e vengono auto-assorbiti dal campione stesso.

S $K_\alpha = 2.308$ keV

As $K_\alpha = 11.726$ keV



L'attenuazione dipende dalla composizione del campione che in generale **non è nota prima dell'analisi**

$$Y_{X_j}(Z) = \frac{\Omega}{4\pi} \cdot \varepsilon_{\text{det}} \cdot \frac{N_{Av}}{A} \cdot \frac{Q}{e} \cdot \rho_Z \cdot \int_0^T \sigma_{X_j}(Z, E_p(x)) \cdot e^{-\frac{\mu \cdot x}{\cos \theta}} dx =$$

$$= \frac{\Omega}{4\pi} \cdot \varepsilon_{\text{det}} \cdot \frac{N_{Av}}{A} \cdot \frac{Q}{e} \cdot \frac{\rho_Z}{\rho} \cdot \int_{E_0}^{E_0 - \Delta E} \sigma_{X_j}(Z, E_p) \cdot e^{-\frac{\mu \cdot x(E_p)}{\cos \theta}} \frac{dE_p}{S(E_p)}$$

COME SI OTTENGONO LE CONCENTRAZIONI CON CAMPIONI SPESSI?

Si procede iterativamente:

1. Si irraggia il campione e si raccoglie lo spettro X
2. Si assume che i rapporti di concentrazione tra i diversi elementi siano gli stessi di quelli delle aree dei rispettivi picchi
3. Si usa questa composizione approssimata per calcolare gli effetti di perdita di energia del fascio, auto-attenuazione degli X (Includendo anche elementi leggeri quali l'Ossigeno).
4. Si confronta il risultato con lo spettro sperimentale e si ripete il passo 3 variando la composizione
5. Se possibile si controlla il risultato (o si calibra il metodo) analizzando un campione di composizione nota e simile a quello "incognito"



E' necessario un opportuno codice di calcolo

CARATTERISTICHE DELLA PIXE

È possibile l'analisi di **molti elementi contemporaneamente** con sensibilità dello stesso ordine di grandezza per la maggior parte di essi con tempi di misura di pochi minuti.

La **sensibilità** raggiungibile, **10-100 ppm**, pur non elevata in assoluto, è tuttavia sufficiente per una vasta serie di problematiche **senza preparazione dei campioni**.

Si tratta di una **tecnica non distruttiva** in quanto il campione non viene sostanzialmente alterato durante l'esposizione.

Il **meccanismo di eccitazione** può essere **controllato** agendo sull'energia e sulla intensità del fascio di particelle primarie.

È possibile l'analisi di **minime quantità di materiale** arrivando con l'ausilio della microsonda protonica ($\varnothing \sim 1\mu\text{m}$) a valori di grammi.

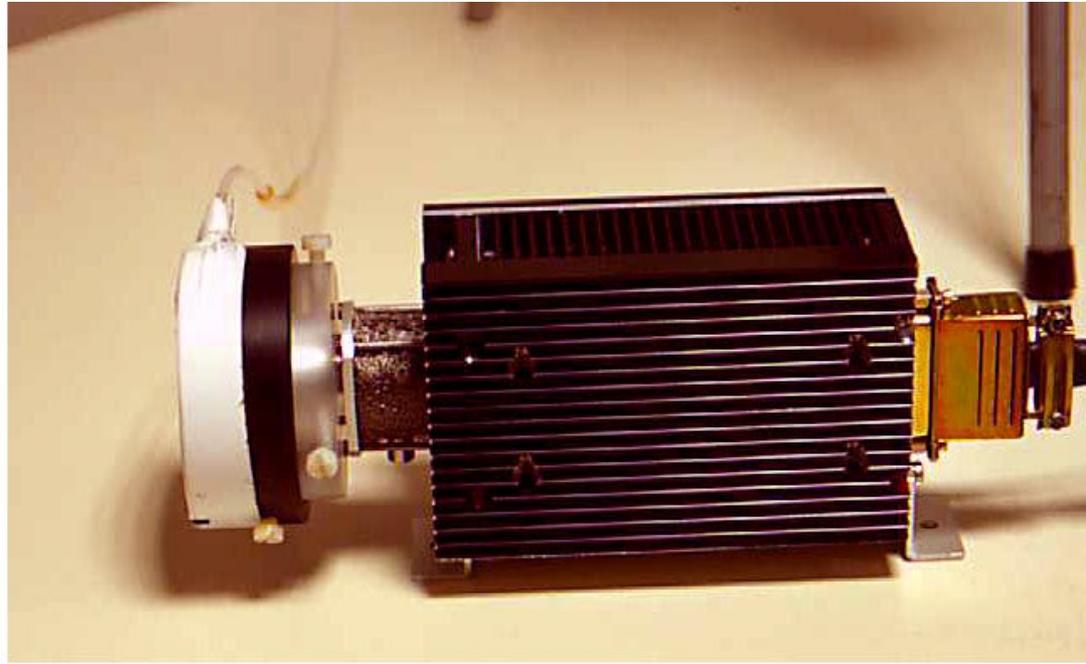
La limitazione principale della PIXE sta nell'alto coefficiente di assorbimento dei raggi X prodotti da elementi leggeri ($Z < 11$) La tecnica consente misure assolute con **errori del 5-10 %** e misure per comparazione con standard con accuratezze del **2-3 %**.

EUROPA
ISLAND

IBA IN EUROPA

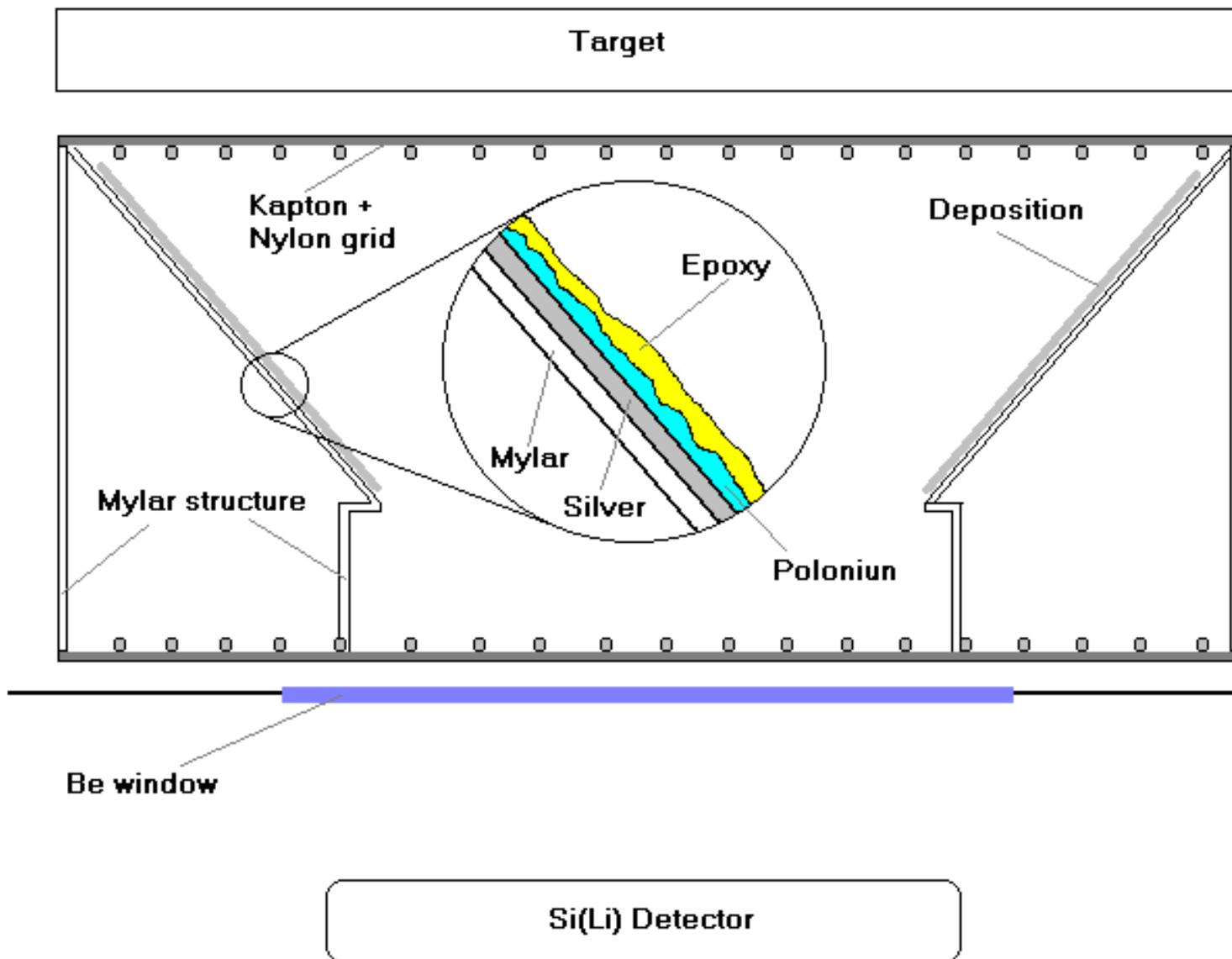


α -PIXE PORTATILE (INFN – LNS, CATANIA)



- Source of ^{210}Po
- Energy of α particles = 5.1 MeV
- Detector: Si drift, area 5 mm², Be window 8 μm ; resolution 140 eV @ 5.9 KeV.
- He Flux 10 litres/minute
- Acquisition time 30-60 minutes, depending on source activity.
- Detects from k_{α} line of Na up to k_{α} line of Cu and Zn, as well as L and M lines of high Z elements like Pb, Hg, As, Ag, Au, Sn.

α -PIXE CON SORGENTE DI ^{210}Po



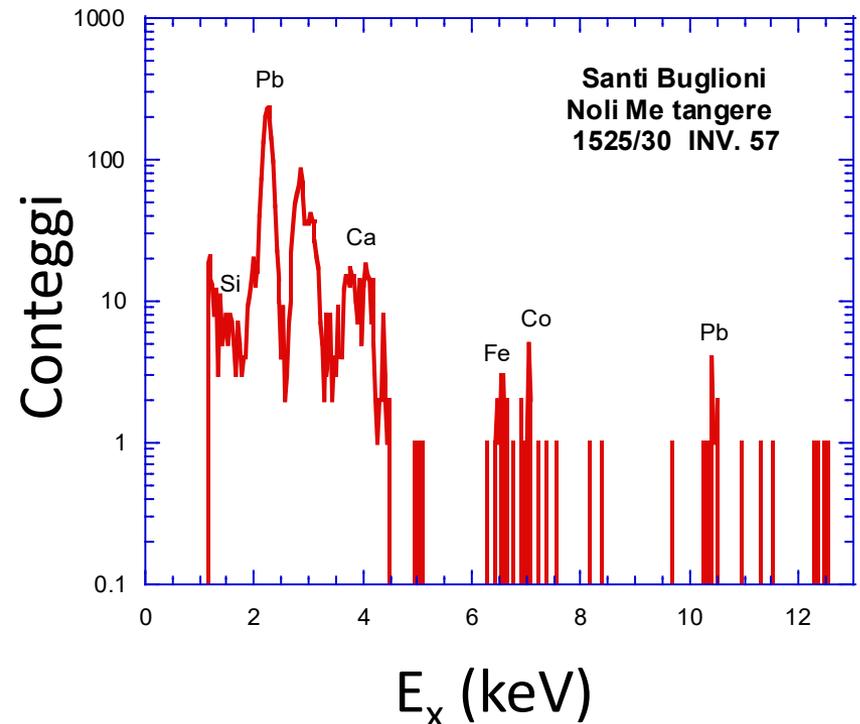
α -PIXE PORTATILE: AL MUSEO DEL BARGELLO



Tassi di conteggio ragionevoli
nonostante il “piccolo” numero di α
emesse

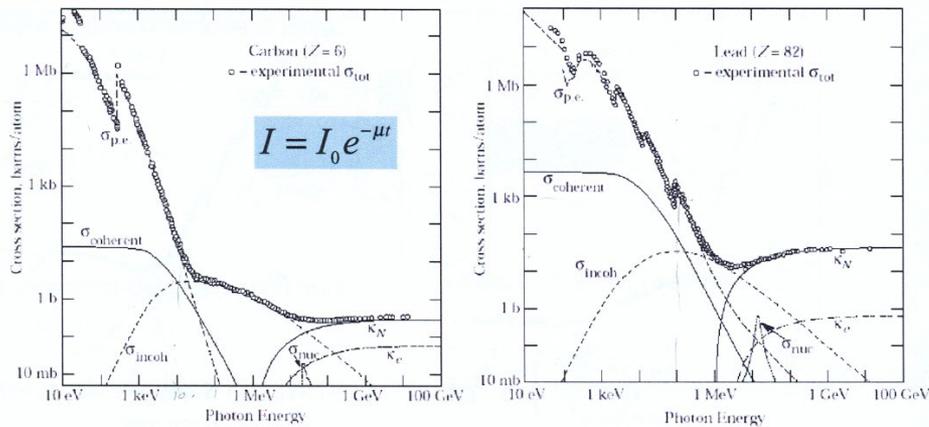
$$\alpha\text{-PIXE: } 1 \text{ mCi} = 3.7 \cdot 10^7 \alpha \text{ s}^{-1}$$

$$\text{PIXE: } 10 \text{ pA} = 6 \cdot 10^7 \text{ p s}^{-1}$$



MA SERVE PROPRIO UN FASCIO DI IONI ?

Interazione dei fotoni con la materia

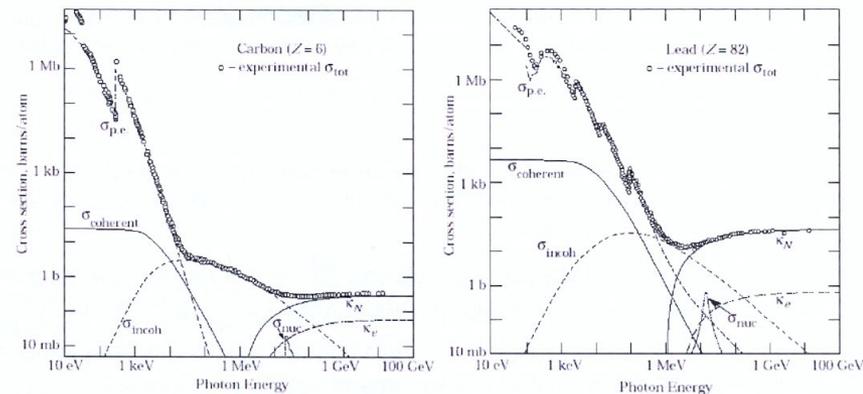


Effetto fotoelettrico: un atomo assorbe il fotone ed emette un elettrone. L'atomo transisce ad uno stato eccitato e ritorna allo stato fondamentale per emissione Auger o di fluorescenza X.

Scattering coerente (Rayleigh): il fotone è deflesso dall'atomo senza perdita di energia. L'atomo non è ionizzato e neppure eccitato.

L'interazione γ -materia, fino a qualche decina di keV è dominata dall'effetto fotoelettrico, anche lo scattering coerente alla Rayleigh non è trascurabile

Interazione dei fotoni con la materia



Scattering Compton (incoerente): il fotone è scatterato da un elettrone atomico con trasferimento di energia e impulso all'elettrone sufficiente a portarlo nel continuo.

Produzione di coppie: nel campo di una particella carica (un nuc leo) viene creata una coppia positrone elettrone. L'elettrone produce ionizzazione e bremmstrahlung lungo la sua traiettoria; il positrone sarà alla fine annichilat o.

FOCUS SULL'EFFETTO FOTOELETTRICO

Effetto fotoelettrico

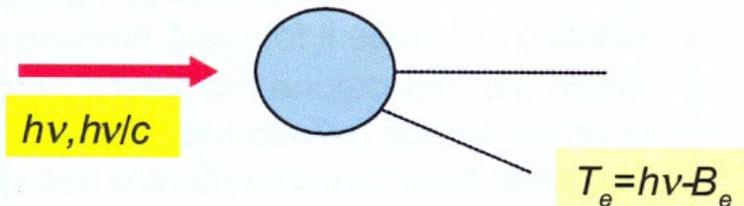
L'effetto fotoelettrico riguarda esclusivamente elettroni legati ad un atomo con energia di legame B_e . Infatti non può avvenire su un elettrone libero in quanto

$$T_e = h\nu - \frac{h\nu}{c} = p$$

$$pc = \sqrt{(2m_e c^2 + T_e)T_e} = h\nu$$

~~$$(h\nu)^2 = (2m_e c^2 + T_e)T_e = 2m_e c^2 T_e + T_e^2$$~~

è impossibile conservare energia e momento se non in presenza dell'atomo. La probabilità di assorbimento è tanto maggiore quanto più l'elettrone è legato (meno libero) con energia di legame B_e .



A basse energie di fotone l'elettrone tende ad essere emesso a 90° rispetto alla direzione del fotone. Crescendo l'energia la direzione preferenziale di emissione si avvicina a quella del fotone incidente. **IDEM** per Compton

Il processo può essere visto come l'assorbimento del fotone da parte dell'atomo e la emissione da parte di questo di un elettrone ad angolo θ (non legato all'energia) ed energia $T = h\nu - B_e$.

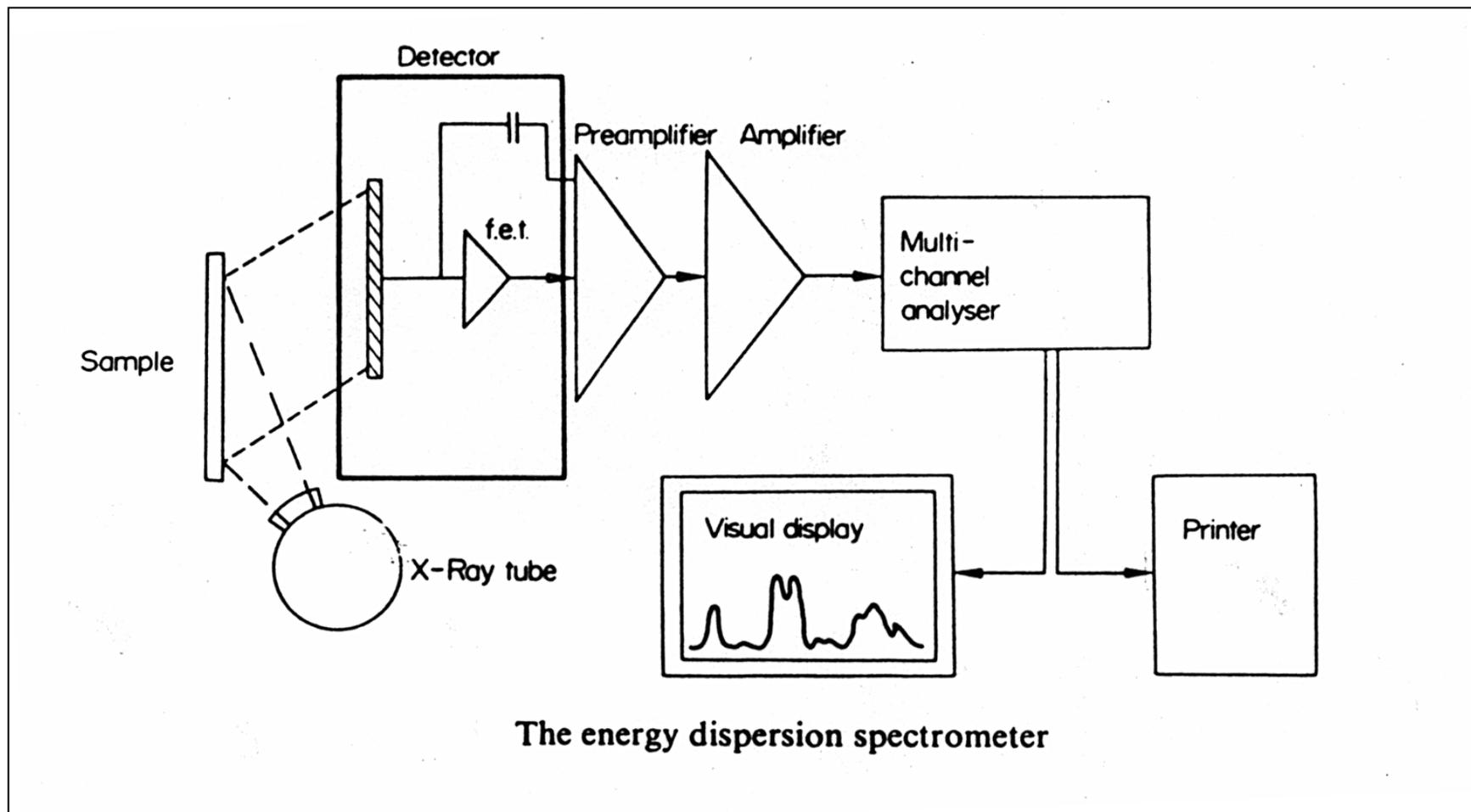
Quasi tutto l'assorbimento (80%) avviene sulla shell K

$$E = T_e + m_e c^2$$

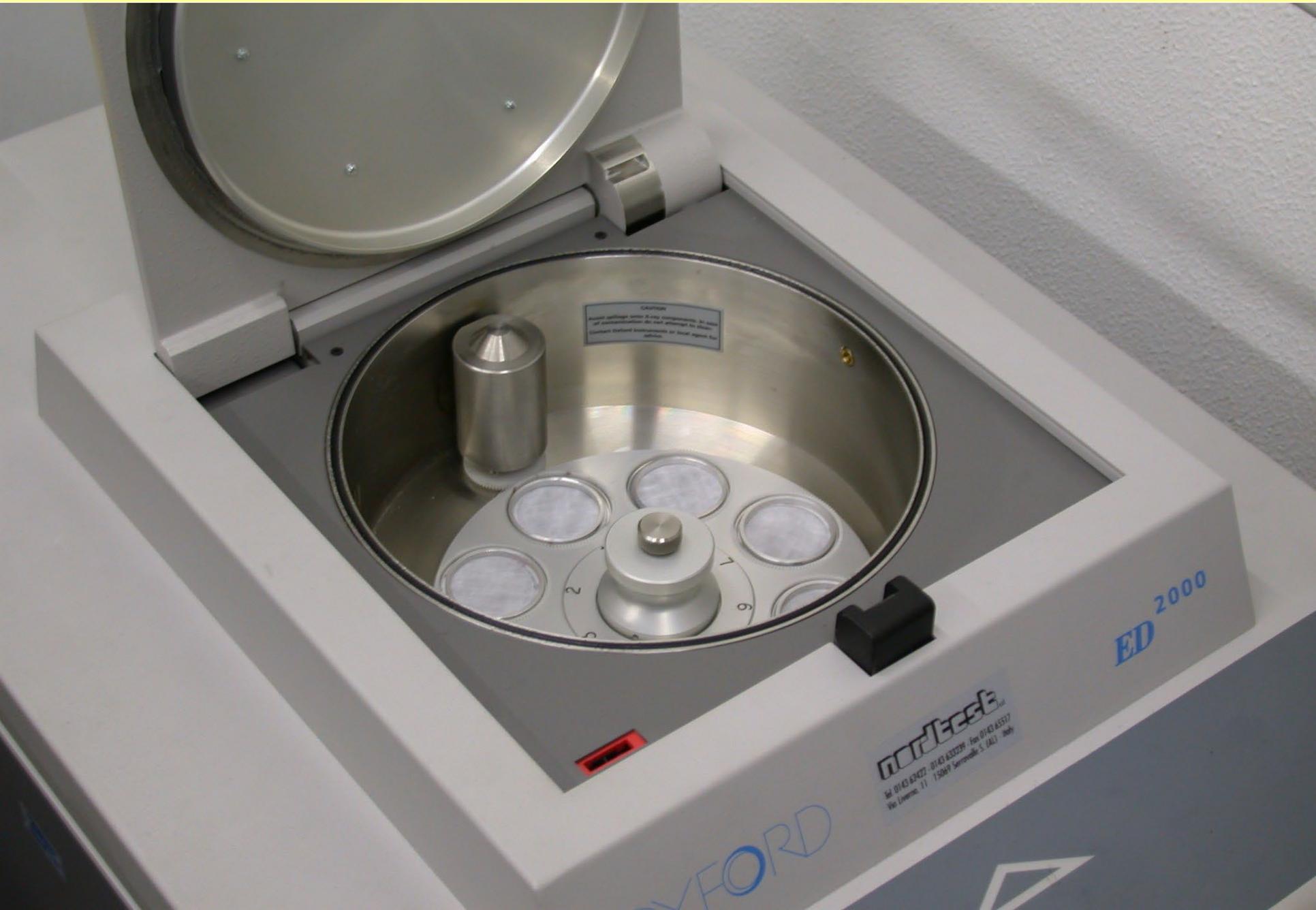
$$E^2 = T_e^2 + m_e^2 c^4 + 2m_e c^2 T_e = p^2 c^2 + m_e^2 c^4$$

$$\sigma_{fot} \approx \frac{5}{4} \sigma_k$$

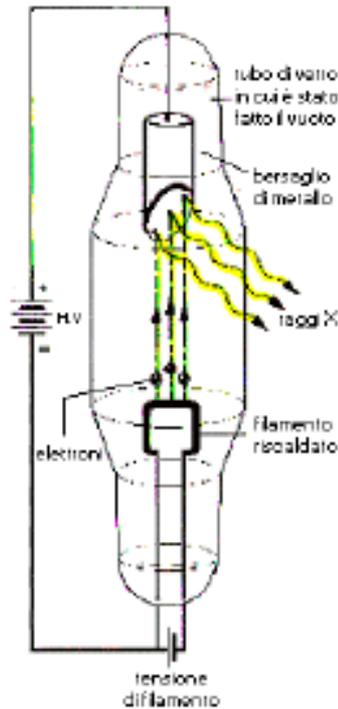
SCHEMA DI UN SISTEMA ED-XRF



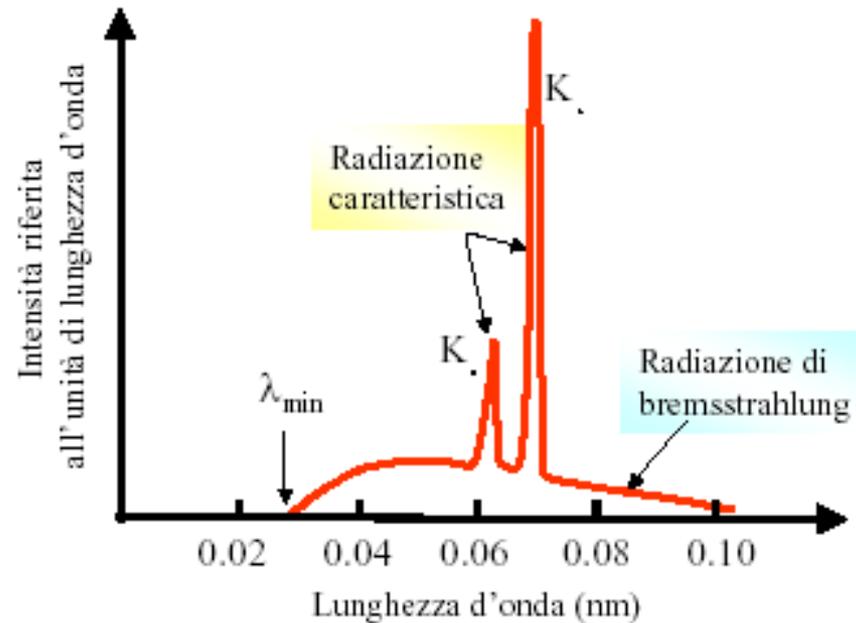
ED2000 ($I_{\max} = 1 \text{ mA}$, $V_{\max} = 50 \text{ kV}$), anodo in Ag, Oxford Instruments.



PRODUZIONE DI RAGGI X (BIS)

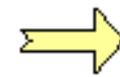


Tubo di raggi X



$$E_e = eV$$

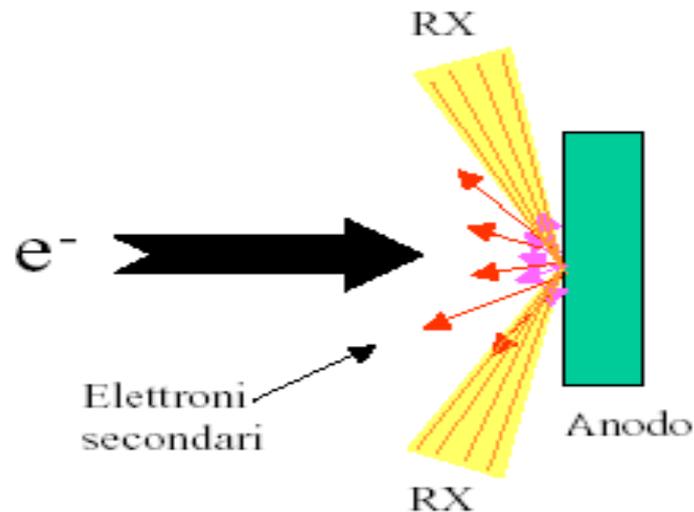
$$E_e = \frac{hc}{\lambda_0}$$



$$\lambda_0 = \frac{hc}{eV} = \frac{12.39}{V}$$

PRODUZIONE DI «RAGGI X» CON TUBI DI COOLIDGE

A seguito dell'interazione degli elettroni primari con l'anodo si verificano i seguenti fenomeni:



1. Elettroni retrodiffusi. Il loro numero è maggiore per anodi costituiti da atomi pesanti.

2. Interazione con gli el. più esterni degli atomi dell'anodo e con il plasma (gas degli el. che permea un metallo).

Molti di questi el. fuoriescono dal catodo come el. secondari a bassa energia (10 -100 eV).

La maggior parte degli el. che non sono retrodiffusi subisce questa sorte.

3. Interazione con elettroni più interni degli atomi dell'anodo. **Produzione delle righe caratteristiche**. La probabilità di questo processo è molto più bassa rispetto al processo n. 2.

4. Diffusione elastica nel campo coulombiano in prossimità dei nuclei dell'anodo

5. Diffusione anelastica nel campo coulombiano in prossimità dei nuclei dell'anodo.

Alle tipiche tensioni dell'anodo, solo lo 0.5 - 1% degli elettroni primari subisce questo processo. **Produzione dello spettro continuo**.

TUBI A RAGGI X: SCELTA DELL'ANODO

Radiazione primaria: Tubo a raggi X

Materiale Anodo (Z)	Riga	Energia [keV]	Tensione Anodo * [kV]	Yield di X [X/e ⁻ ·sr]
Cr 24	K	5.4	18	2.0·10 ⁻⁴
Cu 29	K	8.0	27	2.2·10 ⁻⁴
Mo 42	K	17.4	60	2.2·10 ⁻⁴
Rh 45	K	20.1	66	2.3·10 ⁻⁴
Ag 47	K	22.1	75	2.4·10 ⁻⁴
W 74	L	8.4 9.7	30	1.5·10 ⁻⁴
Au 79	L	9.7 11.4	40	1.5·10 ⁻⁴

- La scelta di $V \sim 3 \cdot E_{abs}(K,L)$ è raccomandata quando si vuole che le righe caratteristiche siano la sorgente di eccitazione dominante.
- Per energie più basse l'intensità varia come $I=K \cdot V^{1.5}$
- Per energie molto più alte del valore raccomandato il range degli elettroni è tale che si produce un assorbimento eccessivo della radiazione X
- Nel caso di bersaglio secondario l'intensità varia grossolanamente come $I=K \cdot V^2$
- *Un tubo raffreddato ad aria che porta 1mA a 50kV produce un'intensità equivalente a quella di una sorgente da $2 \cdot 10^{13}Bq$*

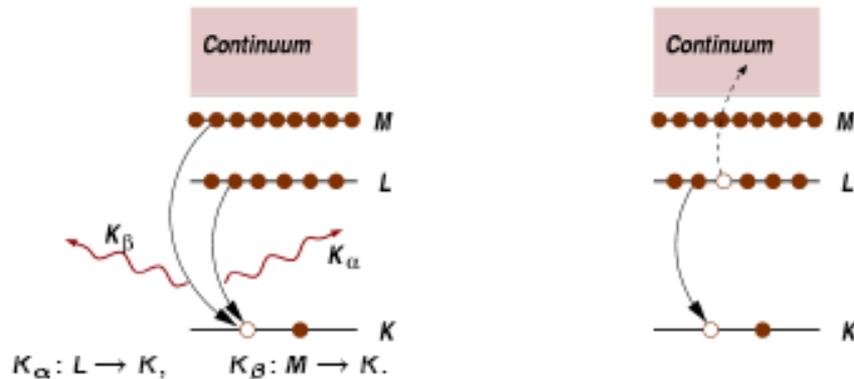
EMISSIONE DI RAGGI X CARATTERISTICI

Raggi X di fluorescenza

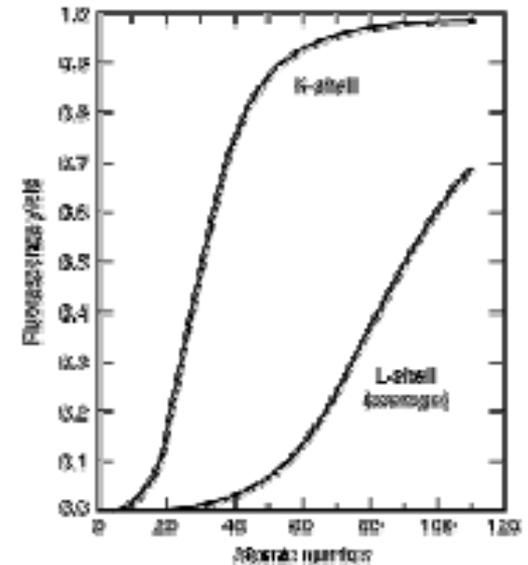
Dopo l'assorbimento del fotone X per effetto fotoelettrico l'atomo eccitato si rilassa allo stato fondamentale: un secondo elettrone più esterno può riempire la lacuna liberando o un **fotone X di fluorescenza** o un **elettrone Auger**.

Fluorescenza X: fotone di energia pari al salto di livello elettronico.

Effetto Auger: elettrone secondario verso il continuum da un altro livello elettronico interno.



la fluorescenza X avviene ad energie discrete e caratteristiche della specie atomica assorbente => può essere usata per il riconoscimento elementale

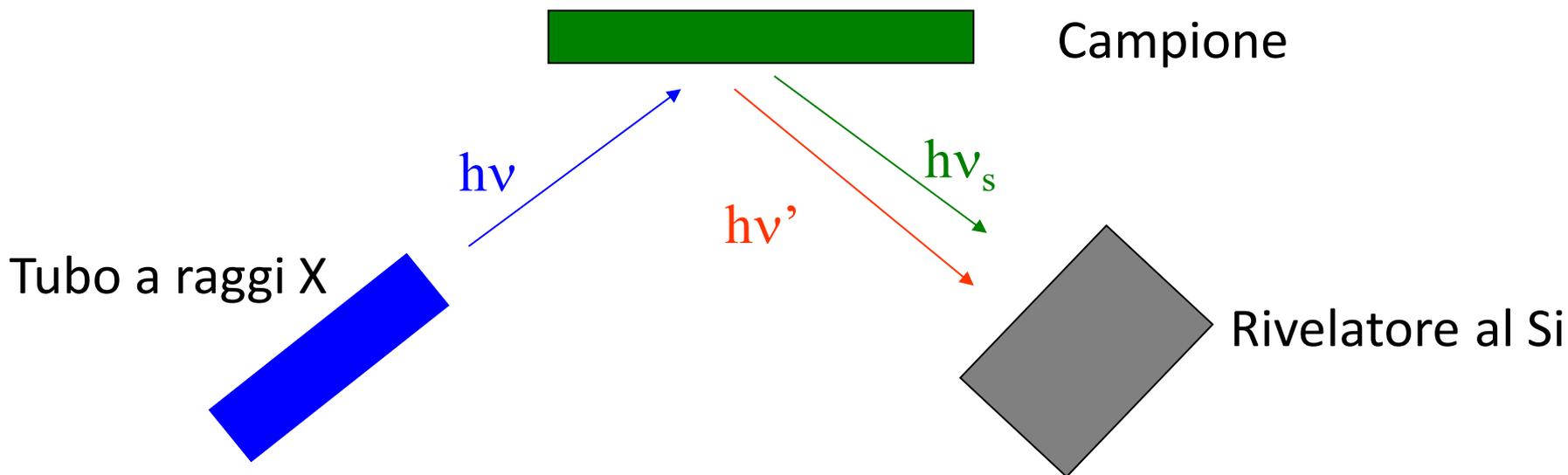


Fluorescence yields for K and L shells for $5 \leq Z \leq 110$. The plotted curve for the L shell represents an average of L_1 , L_2 , and L_3 effective yields.
M. O. Krause, "Atomic Radiative and Radiationless Yields for K and L Shells," *J. Phys. Chem. Ref. Data* 8, 307 (1979).
M. O. Krause and J. H. Oliver, "Natural Widths of Atomic K and L Levels, K γ X-Ray Lines and Several KLL Auger Lines," *J. Phys. Chem. Ref. Data* 8, 329 (1979).

La probabilità di creazione della lacuna per effetto fotoelettrico dipende dalla forma dello spettro X primario ed è difficile da calcolare: va misurata caso per caso.

La resa di fluorescenza è la stessa già definita e discussa per la PIXE

SEGNALE E FONDO IN UN SISTEMA ED-XRF



Sia $h\nu'$ che $h\nu_s$ possono essere completamente assorbiti dal rivelatore o subire una diffusione Rayleigh o Compton producendo un segnale a spettro continuo → il contributo di $h\nu'$ forma il fondo

Nota: fissato $h\nu$ anche $h\nu'$ é comunque monocromatico perché l'angolo di diffusione verso il rivelatore è fissato tramite collimazione meccanica.

LA DIFFUSIONE COERENTE (RAYLEIGH)

Diffusione Rayleigh

È il processo nel quale i fotoni sono diffusi da elettroni atomici legati ma l'atomo non è né ionizzato né eccitato. I fotoni incidenti sono diffusi senza cambio di energia (frequenza) e con uno sfasamento fra le onde incidenti e diffuse. La intensità della radiazione diffusa da un atomo è ottenuta sommando le ampiezze della radiazione diffusa coerentemente da ciascun elettrone atomico. La coerenza si estende a tutti gli elettroni atomici. L'interferenza fra le singole onde è costruttiva se la variazione di fase sulla dimensione atomica (il diametro d) è inferiore a $1/2\lambda$.

$$\frac{4\pi}{\lambda} r_a \sin \frac{\vartheta}{2} < 1$$

Condizione di coerenza

$$\frac{d\sigma_R}{d\Omega} = \frac{1}{2} r_0^2 (1 + \cos^2 \theta) \cdot |F(x, Z)|^2 \quad \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{at. sr}} \right]$$

$$F(x, Z) = \int_0^\infty \rho(r) 4\pi r \frac{\sin \left[\frac{4\pi}{\lambda} r \sin \frac{\vartheta}{2} \right]}{\frac{4\pi}{\lambda} r \sin \frac{\vartheta}{2}} dr$$

F fattore di forma atomico
 ρ densità totale degli elettroni
 r distanza dal nucleo

$$\sigma_R = \frac{1}{2} r_0^2 \int_{-1}^1 (1 + \cos^2 \theta) \cdot |F(x, Z)|^2 \cdot 2\pi \cdot d(\cos \vartheta) \quad \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{at.}} \right]$$

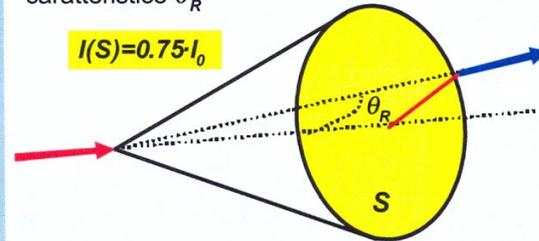
$$\ln \sigma_R = \sum_{i=0}^3 A_i \{ \ln(h\nu [\text{keV}]) \}^i$$

DFBC: Analisi non distruttive con raggi X

Diffusione Rayleigh

La distribuzione in angolo dei fotoni Rayleigh può essere stimata dando un angolo caratteristico θ_R

$$I(S) = 0.75 \cdot I_0$$



$$\vartheta_R = 2 \arcsin \frac{0.0133 \cdot Z^{1/3}}{E [\text{MeV}]}$$

a 50 keV	(Si)	$\vartheta_R = 78^\circ$
a 200 keV	(Si)	$\vartheta_R = 18^\circ$
a 50 keV	(Fe)	$\vartheta_R = 104^\circ$
a 200 keV	(Fe)	$\vartheta_R = 22^\circ$

Ad alta energia di fotone lo scattering Rayleigh è confinato agli angoli in avanti. A bassa energia la distribuzione si allarga e cresce con Z.

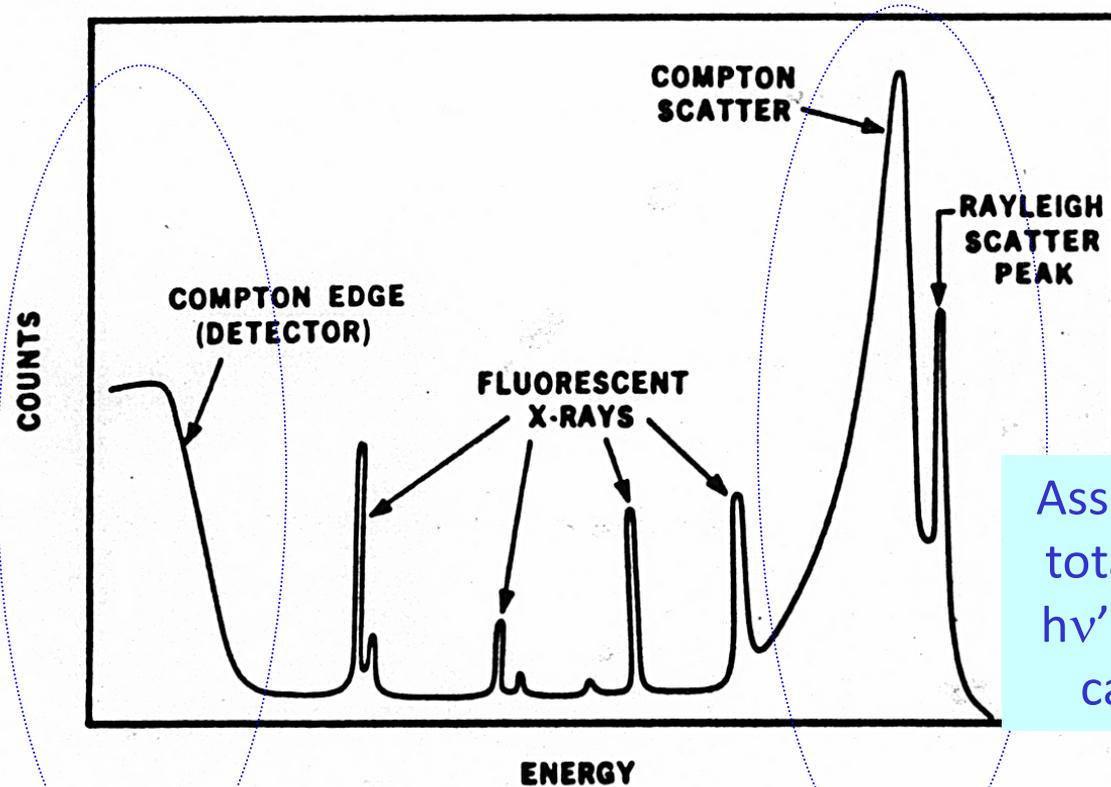
Se consideriamo i casi in cui la diffusione è prevalentemente in avanti allora la sezione d'urto è governata dal fattore di forma ed il contributo, che cresce con Z^2 diventa importante

$$|F(x, Z)|^2 \approx Z^2$$

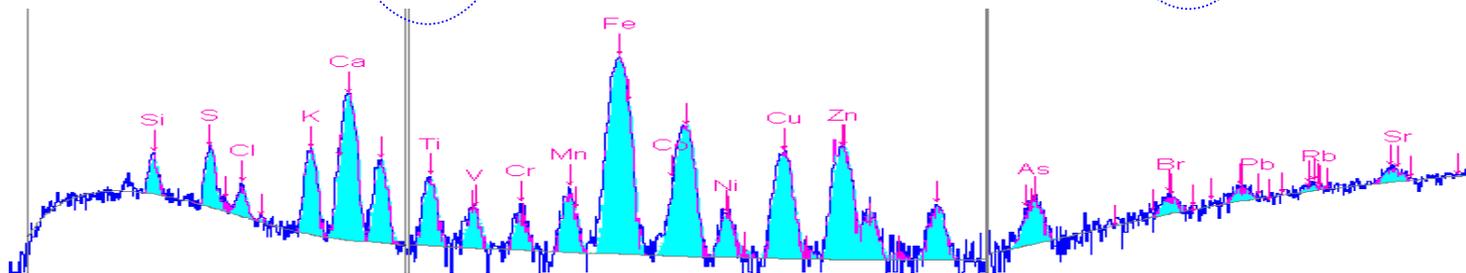
DFBC: Analisi non distruttive con raggi X

FORMA DELLO SPETTRO

Spalla Compton
prodotta
dall'interazione
degli X $h\nu'$ nel
rivelatore



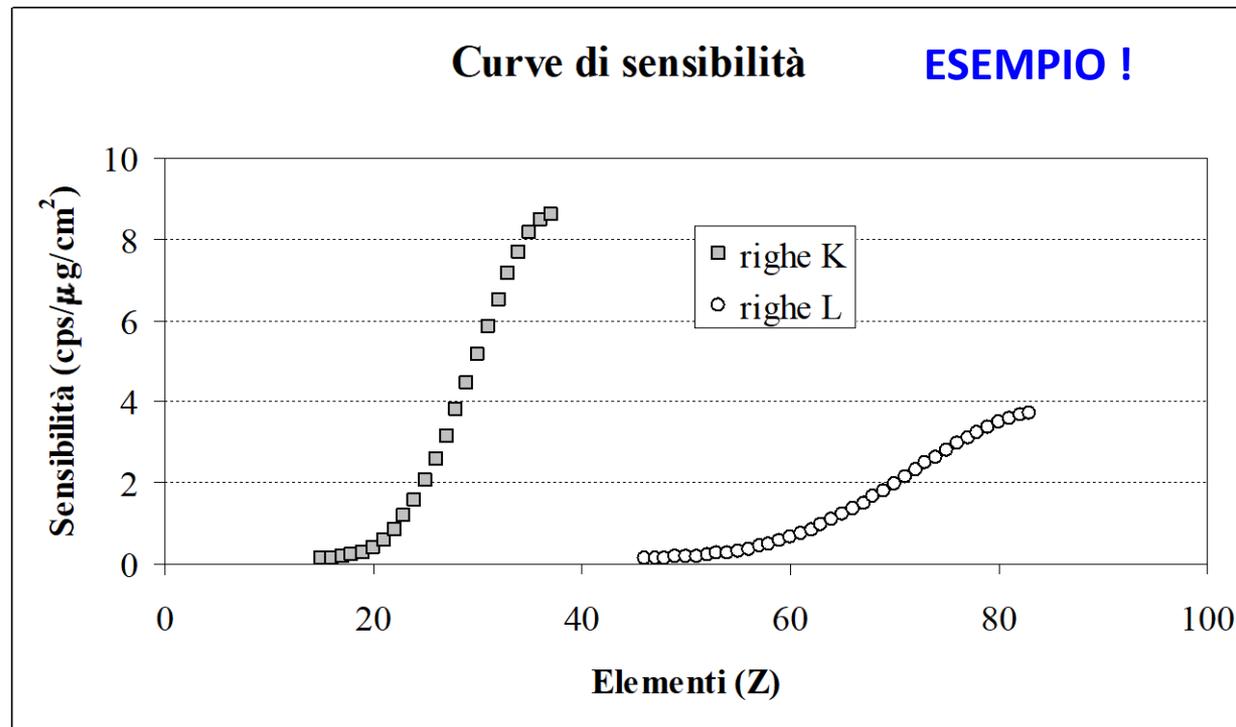
Assorbimento
totale degli X
 $h\nu'$ diffusi dal
campione



ESECUZIONE DELLA MISURA ED-XRF

Per ogni tipo di campione occorre individuare le condizioni (HV del tubo X) che producono il miglior rapporto S/B. Nei sistemi ED-XRF, normalmente il rivelatore è unico e se si vuole misurare nel modo più completo possibile la composizione di un campione **la misura viene ripetuta in diverse condizioni per ottimizzare la risposta per gruppi di elementi** (e.g: leggeri, medie pesanti).

Se il campione può essere considerato sottile, l'analisi quantitativa si esegue ottenendo **curve di sensibilità** per ciascun elemento con campioni di composizione nota irraggiati nelle stesse condizioni.



$$S_i \left(\frac{\text{conteggi}}{\text{tempo} \cdot \frac{\mu\text{g}}{\text{cm}^2}} \right) = \frac{\text{Area picco elemento "i"}}{\text{tempo} \cdot \text{concentrazione elemento "i" nello standard}}$$

CARATTERISTICHE E VANTAGGI DELL' ED-XRF

La strumentazione necessaria è relativamente semplice, poco ingombrante e disponibile commercialmente a costi ragionevoli (50 - 150 Keuro) con software che forniscono automaticamente un'analisi semi-quantitativa dei campioni. **I sistemi XRF sono enormemente più diffusi dei centri IBA**

Si possono realizzare sistemi portatili

L'irraggiamento del campione con i raggi X, in condizioni tipiche, è realmente non distruttivo

Caratteristiche analitiche della XRF: sommario

- Sezioni d'urto che crescono con Z
- Elementi in cui si può eccitare l'emissione X dipendono dallo spettro della energia della radiazione e.m. primaria
- **Ottima sensibilità per gli Z alti (con opportune sorgenti eccitrici)**
- Se si lavora con tubi X, grossa componente continua (bremsstrahlung elettroni tubo)
- La radiazione primaria è molto più penetrante delle particelle → interferenza coi substrati e necessità di tecniche particolari (XRF radente)

Problema della discriminazione del substrato

Difficoltà per una vera quantitativa

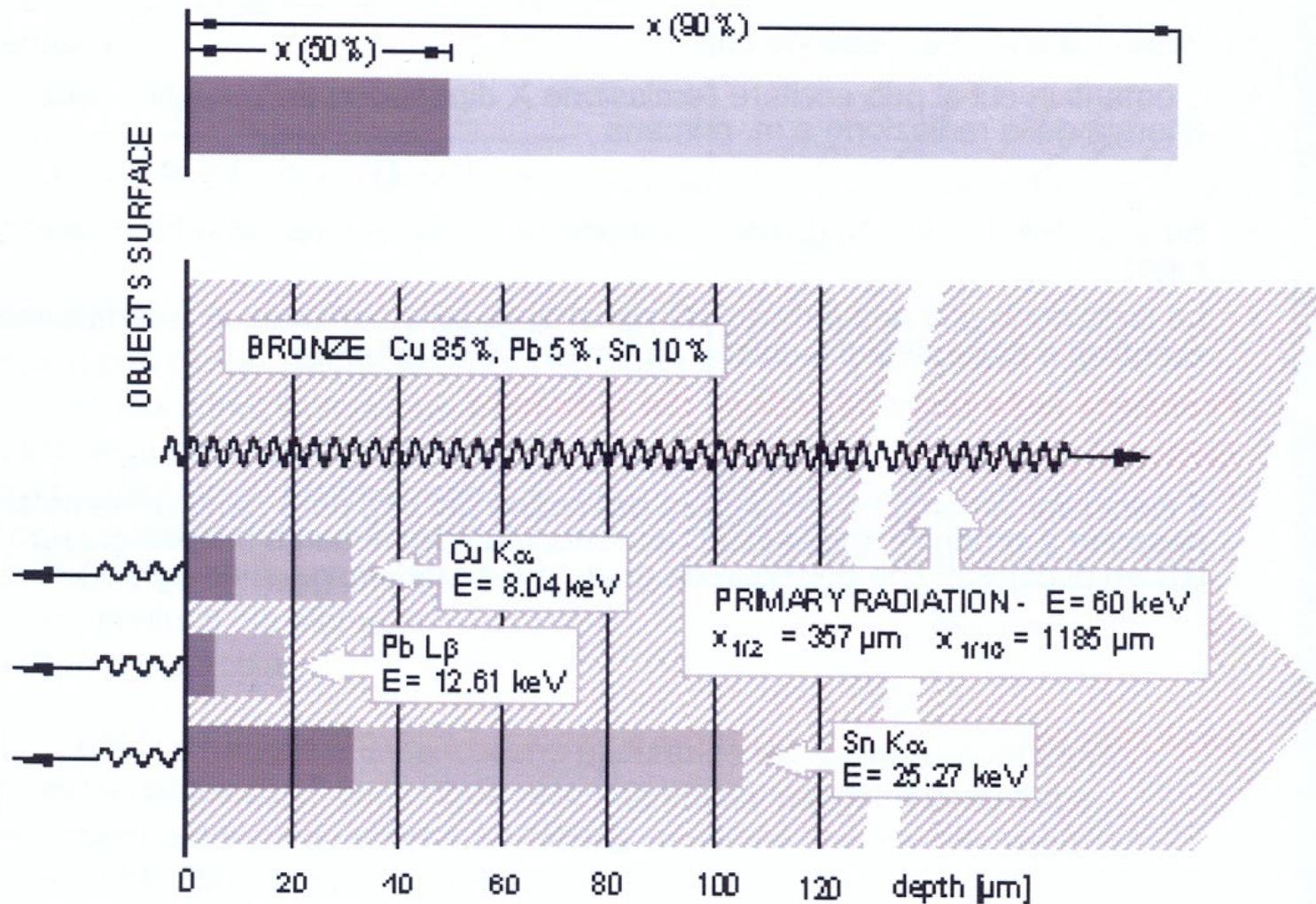
- Il fascio tipicamente ha dimensioni dell'ordine del cm, però recentemente si riescono a produrre "micro-fasci" eccitatori sufficientemente intensi (grazie all'uso di capillari che agiscono da guida di luce nel range di energie X)

Difficoltà per una microanalisi

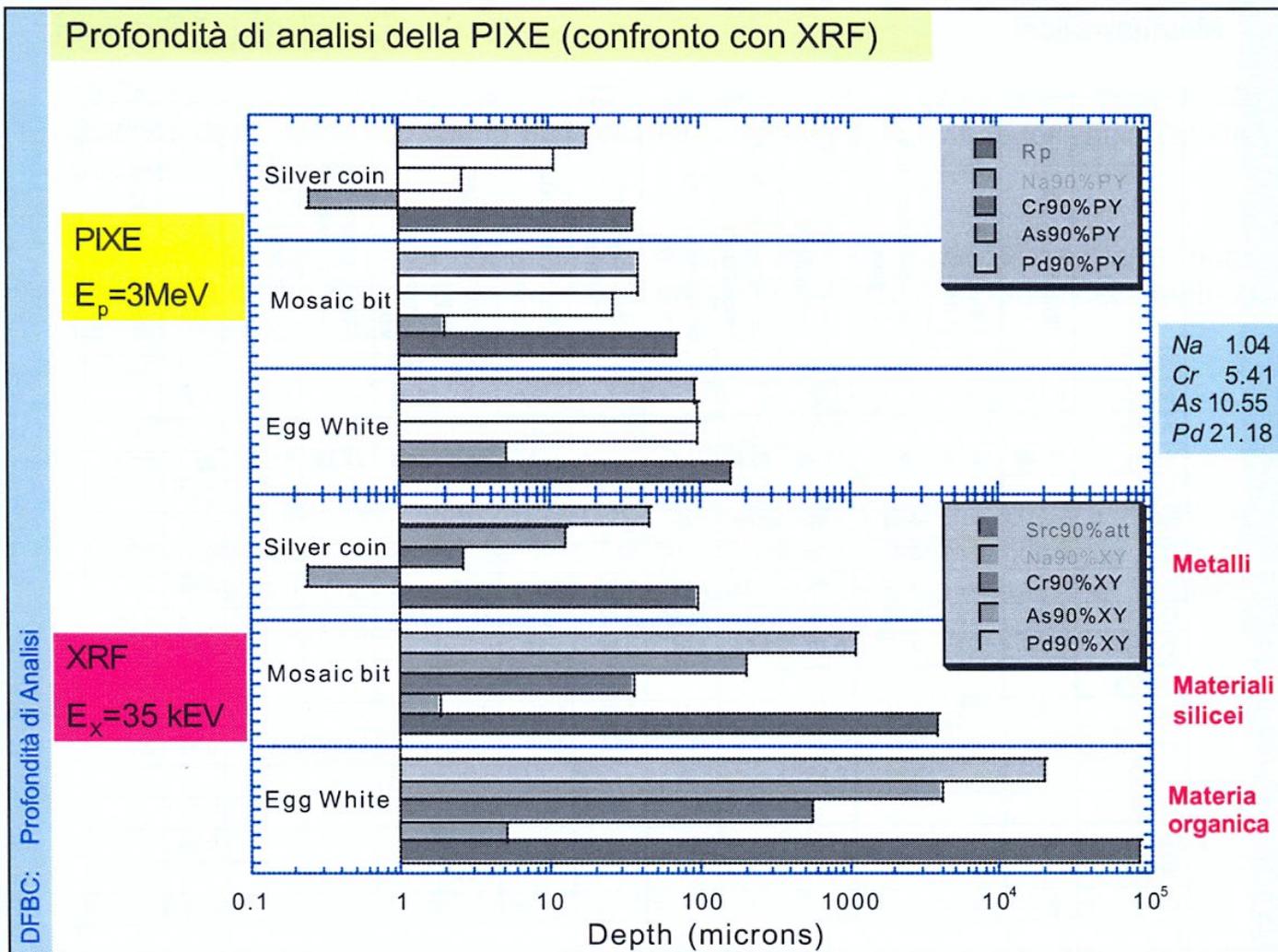
Possibilità strumentazione portatile e vantaggi operativi

XRF: PROFONDITÀ DI ANALISI

Caratteristiche analitiche della XRF: profondità di analisi



CONFRONTO ED-XRF vs PIXE

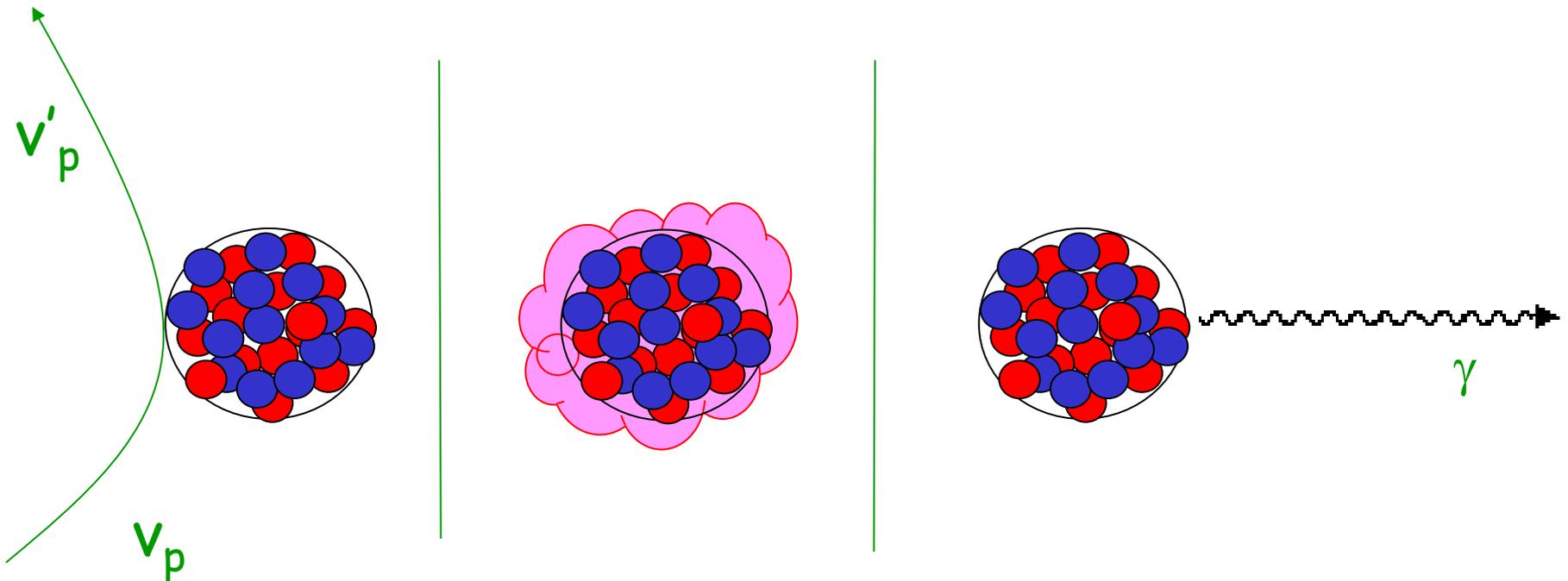


PARTICLE INDUCED GAMMA RAY EMISSION: PIGE

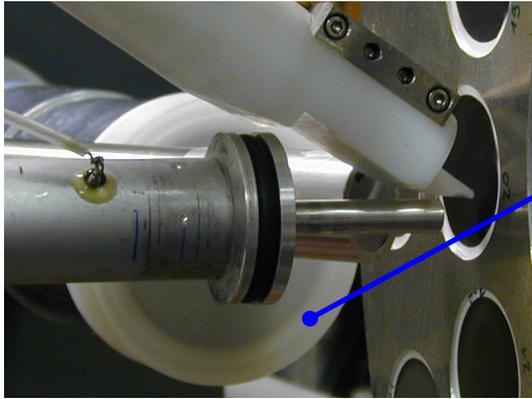
Processo: diffusione (scattering) inelastica di uno ione su un nucleo atomico con successiva emissione di raggi γ caratteristici della struttura dei livelli nucleari.

Ma: $\sigma_{\text{PIGE}} \sim 10^{-2} \sigma_{\text{PIXE}}$  peggiori MDL

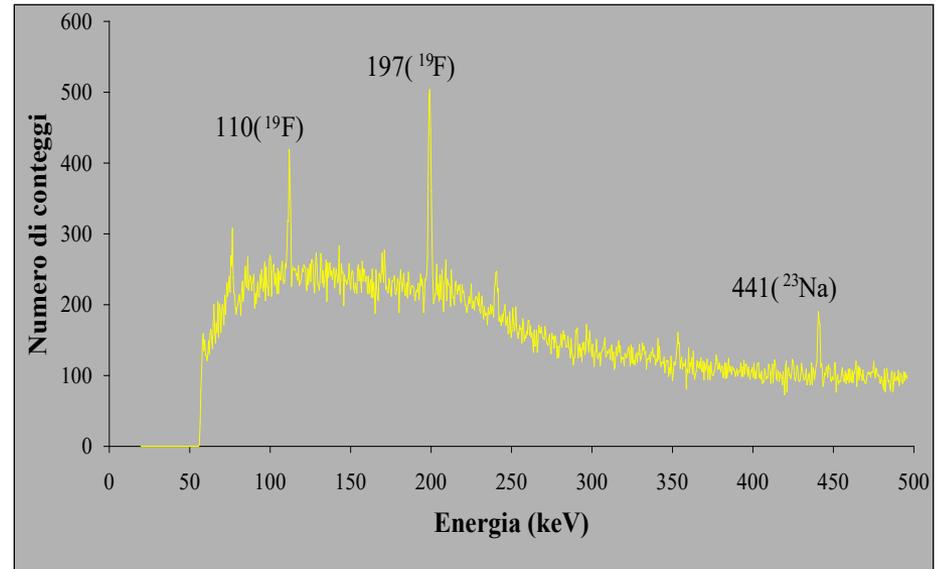
Necessario “tuning” della energia del fascio per ogni elemento



PARTICLE INDUCED GAMMA-RAY EMISSION (PIGE)



HPGe detector

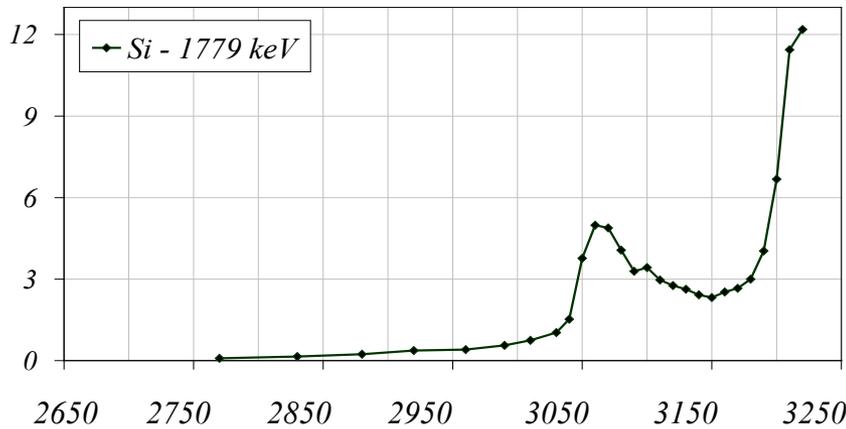
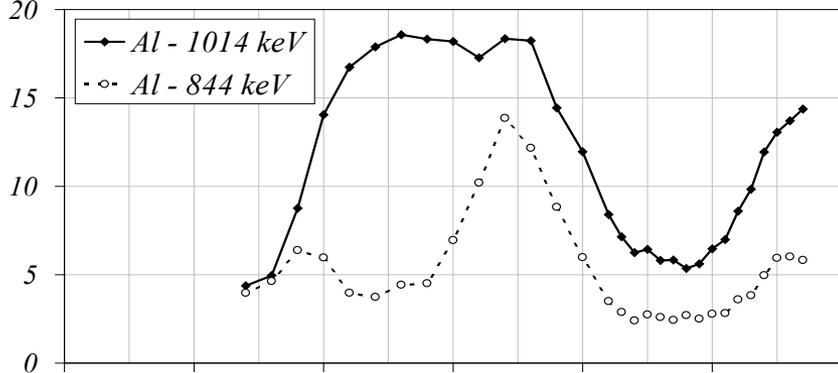
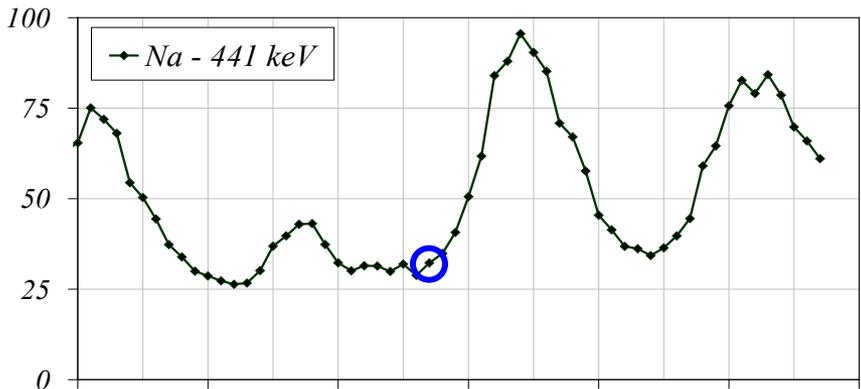


<i>REAZIONE</i>	<i>E γ (keV)</i>
$^{19}\text{F} (p, p' \gamma) ^{19}\text{F}$	110, 197
$^{23}\text{Na} (p, p' \gamma) ^{23}\text{Na}$	441
$^{25}\text{Mg} (p, p' \gamma) ^{25}\text{Mg}$	585
$^{24}\text{Mg} (p, p' \gamma) ^{24}\text{Mg}$	1369
$^{27}\text{Al} (p, p' \gamma) ^{27}\text{Al}$	844, 1014
$^{28}\text{Si} (p, p' \gamma) ^{28}\text{Si}$	1779
$^{31}\text{P} (p, p' \gamma) ^{31}\text{P}$	1266

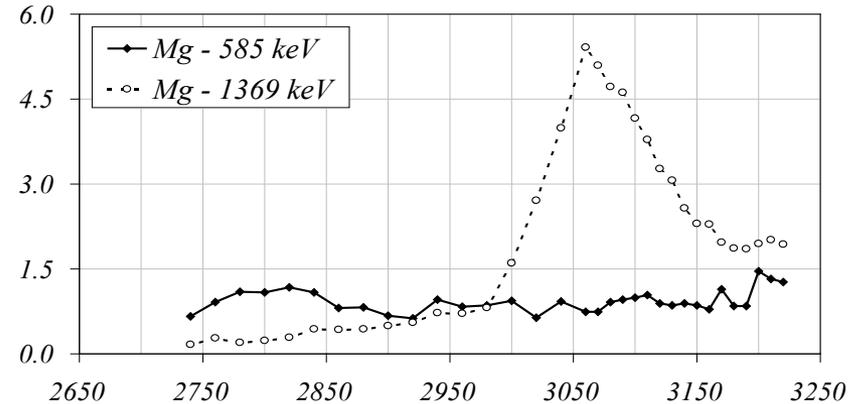
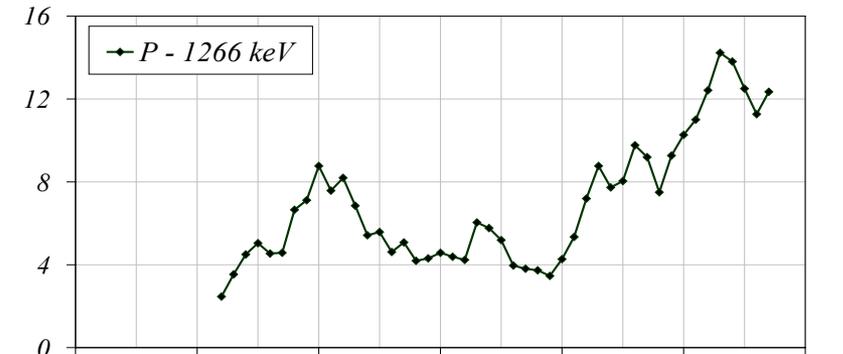
Poiché le sezioni d'urto sono basse la tecnica diventa interessante per quegli elementi non misurabili (o difficilmente misurabili) con la PIXE.

PIGE: FUNZIONI DI ECCITAZIONE

da confrontare con le analoghe PIXE nella slide 18

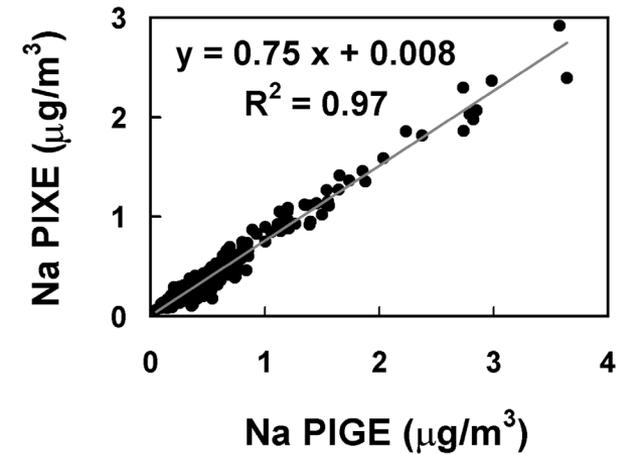
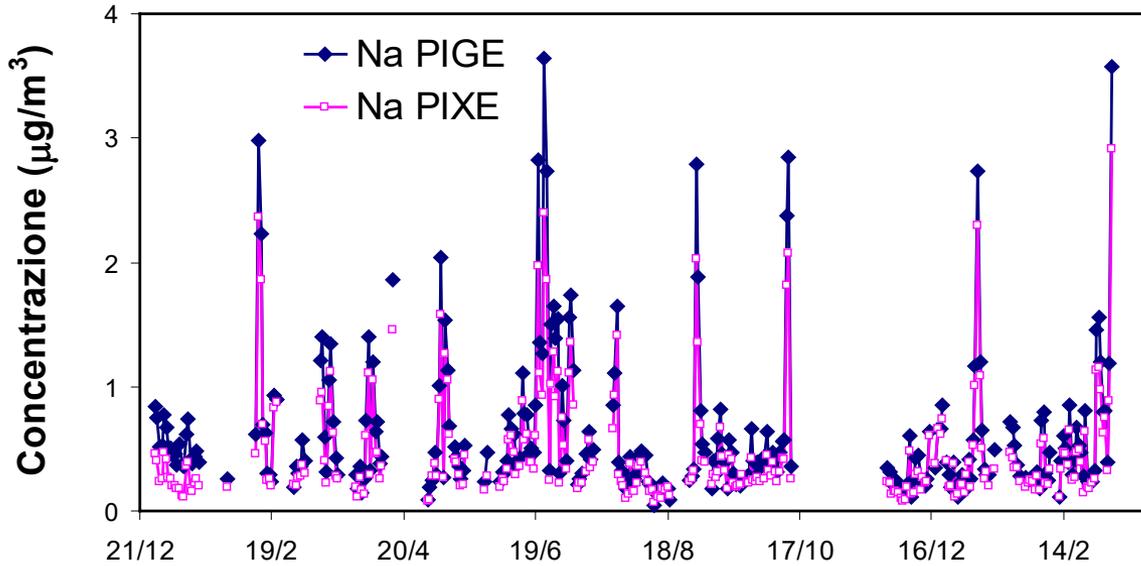
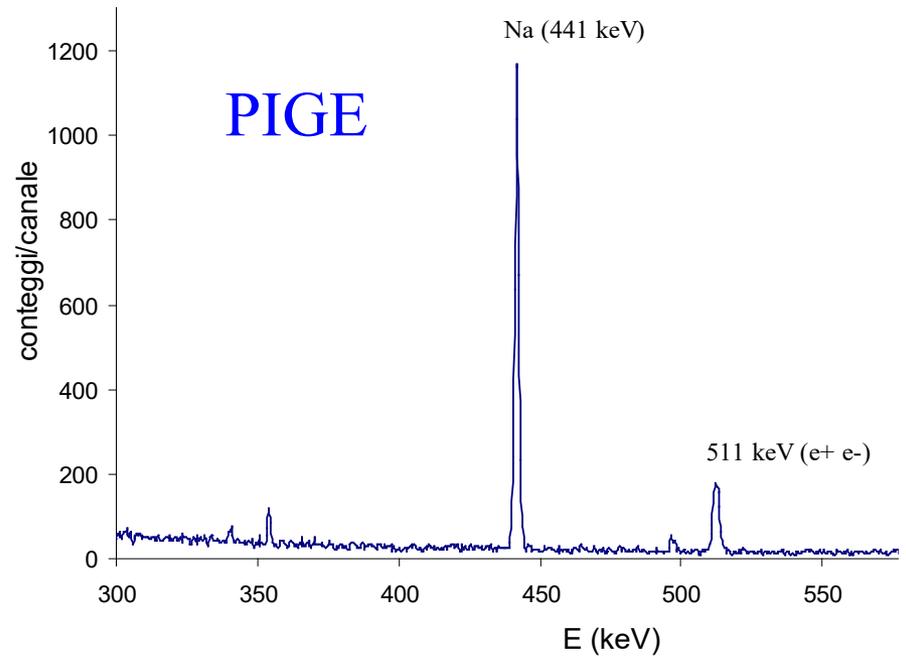
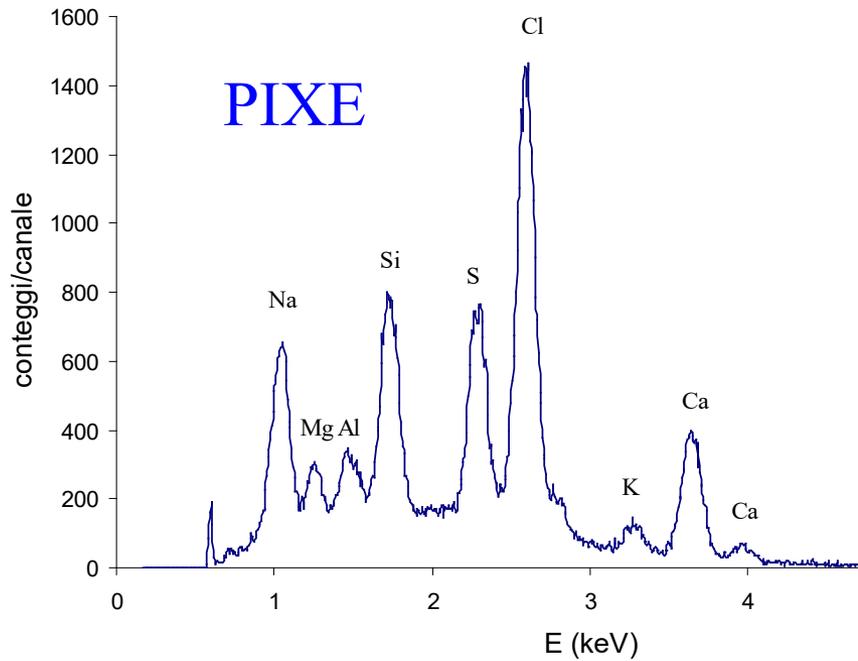


Proton Energy (keV)

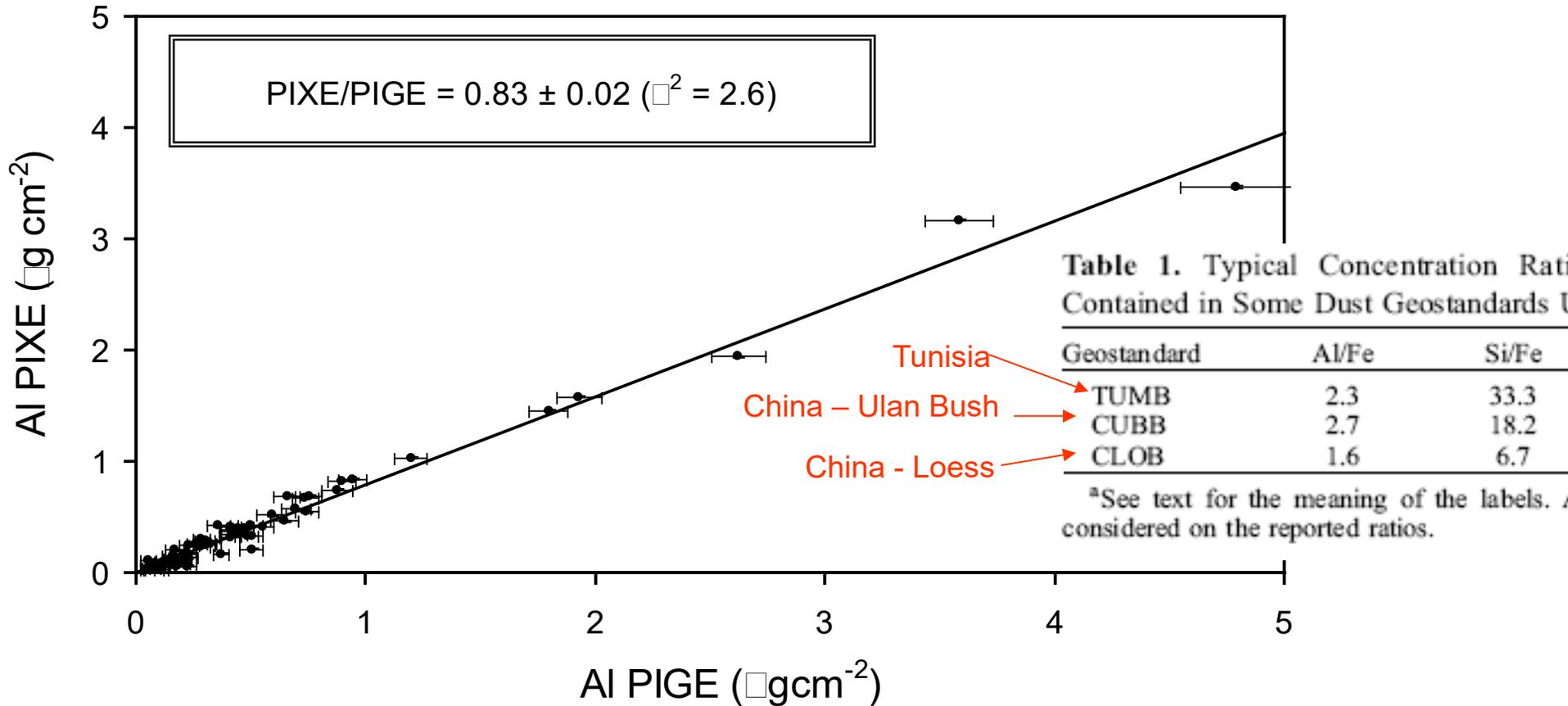


Proton Energy (keV)

IL CASO DEL Na: PIGE VS PIXE



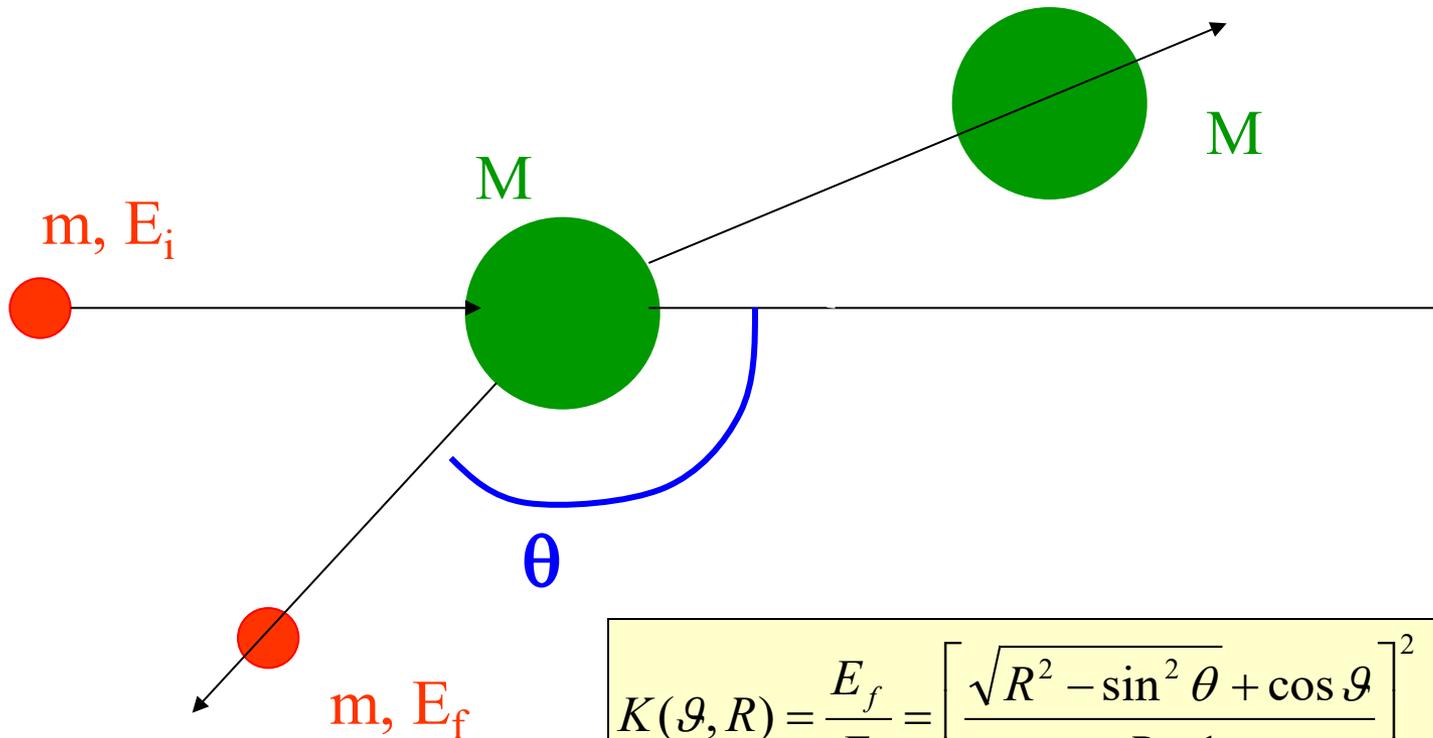
IL CASO DELL' Al: PIGE VS PIXE



The mineralogical composition at the emission depends on the source region and on particle size.

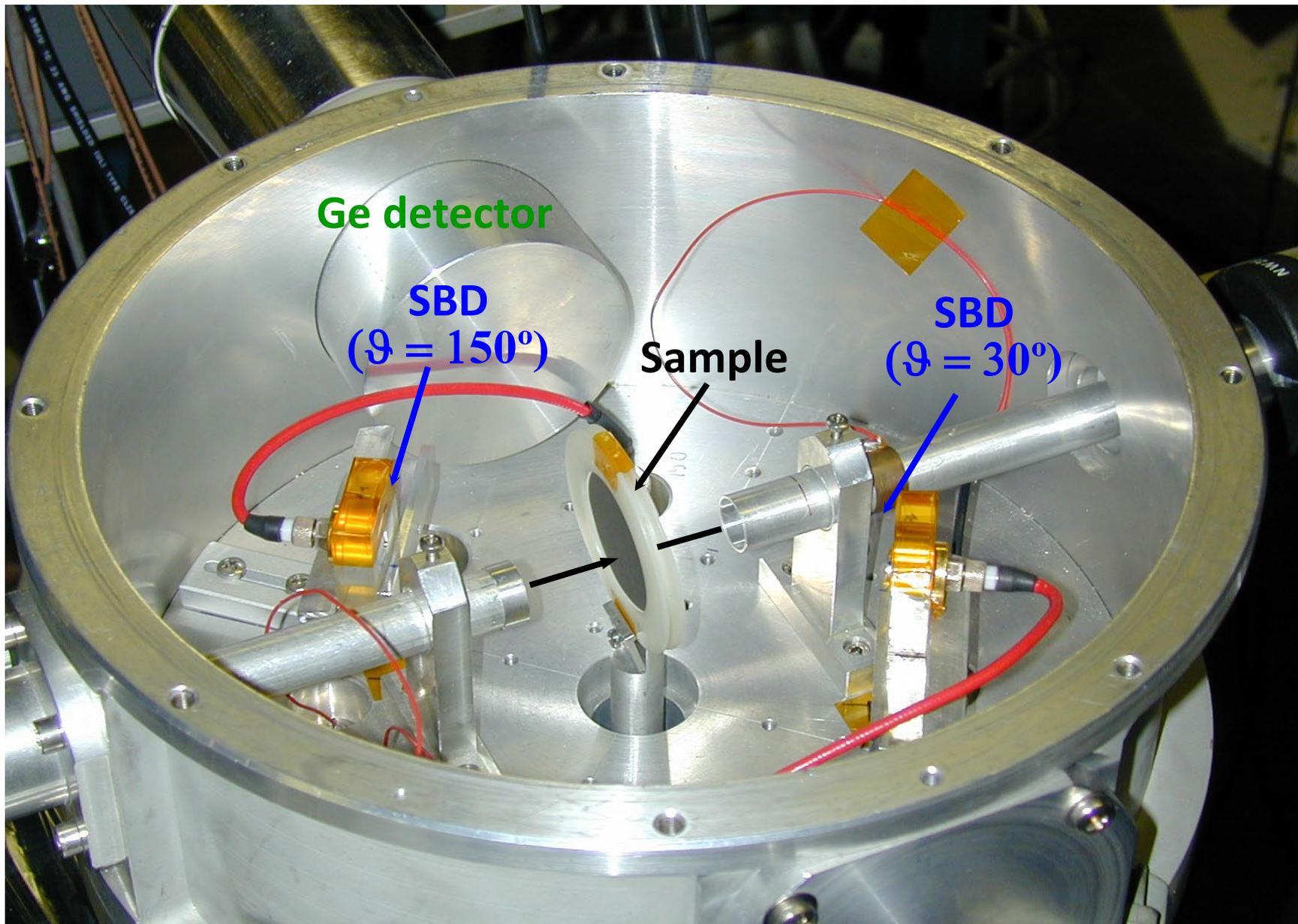
PARTICLE ELASTIC SCATTERING ANALYSIS: PESA

Processo: diffusione (scattering) elastico di uno ione su un nucleo (cfr. [Esperimento di Rutherford](#)): si misura l'energia cinetica degli ioni diffusi ad un angolo fissato. Si possono identificare tutti gli elementi della tavola periodica.

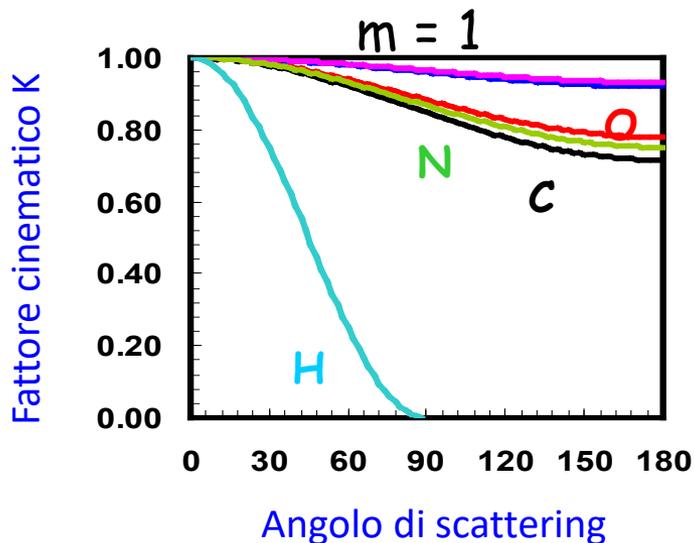


$$K(\vartheta, R) = \frac{E_f}{E_i} = \left[\frac{\sqrt{R^2 - \sin^2 \vartheta} + \cos \vartheta}{R + 1} \right]^2 ; R = \frac{M}{m}$$

SET-UP PESA – INFN FIRENZE

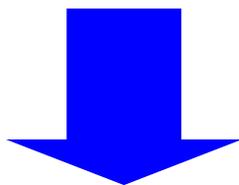


PESA: CAMPIONI SOTTILI

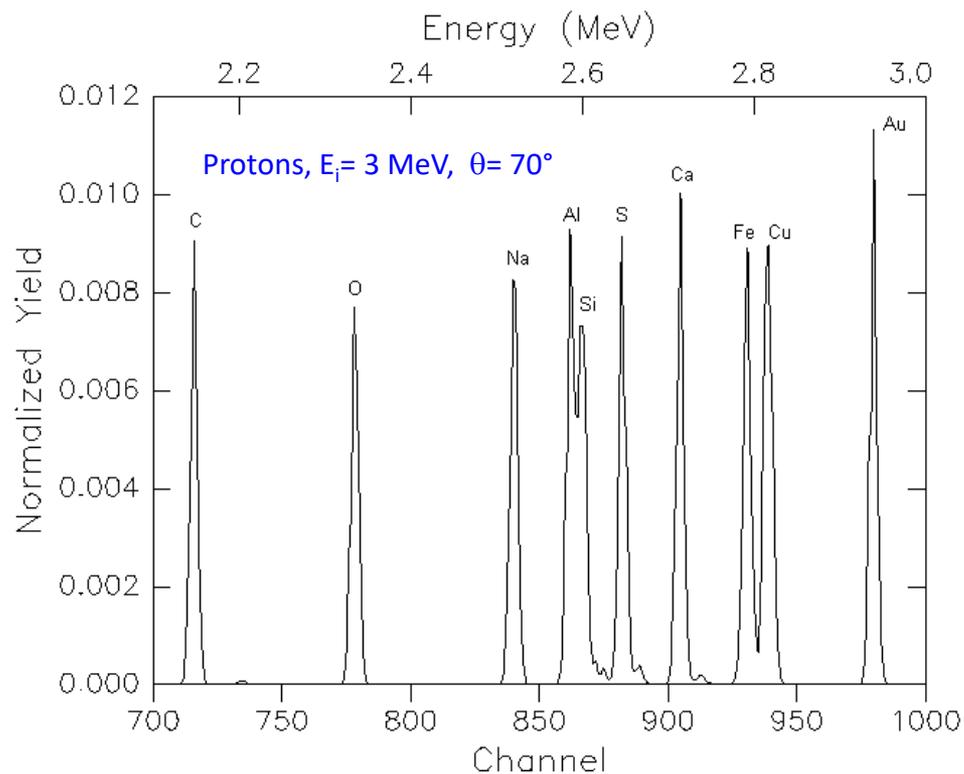


$$K(\vartheta, M/m) \equiv \frac{E_f}{E_i} = \left[\frac{\sqrt{(M/m)^2 - \sin^2 \vartheta} + \cos \vartheta}{(M/m) + 1} \right]^2$$

Se perdite di energia
all'interno del campione
trascurabili

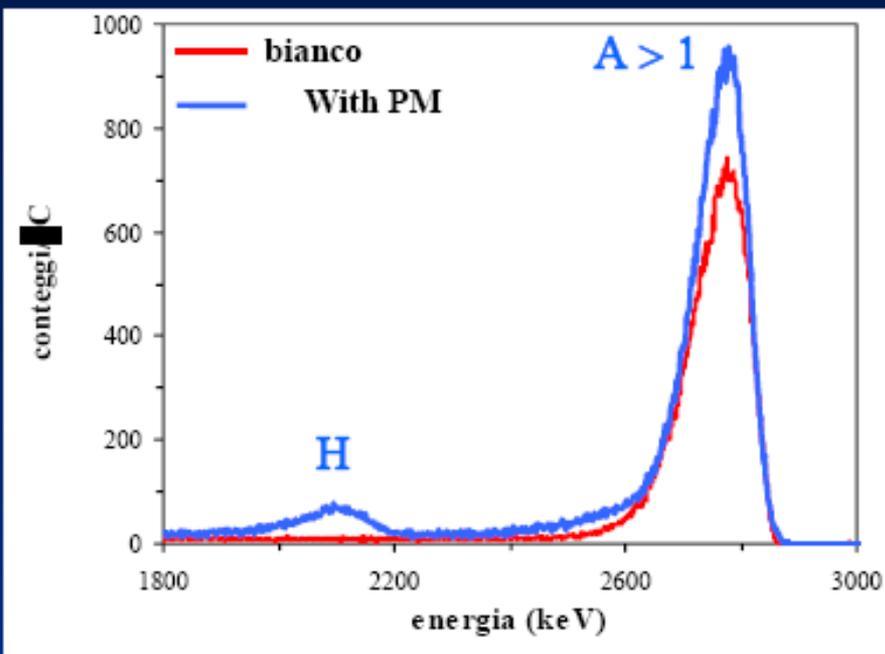


Spettro con righe ben risolte

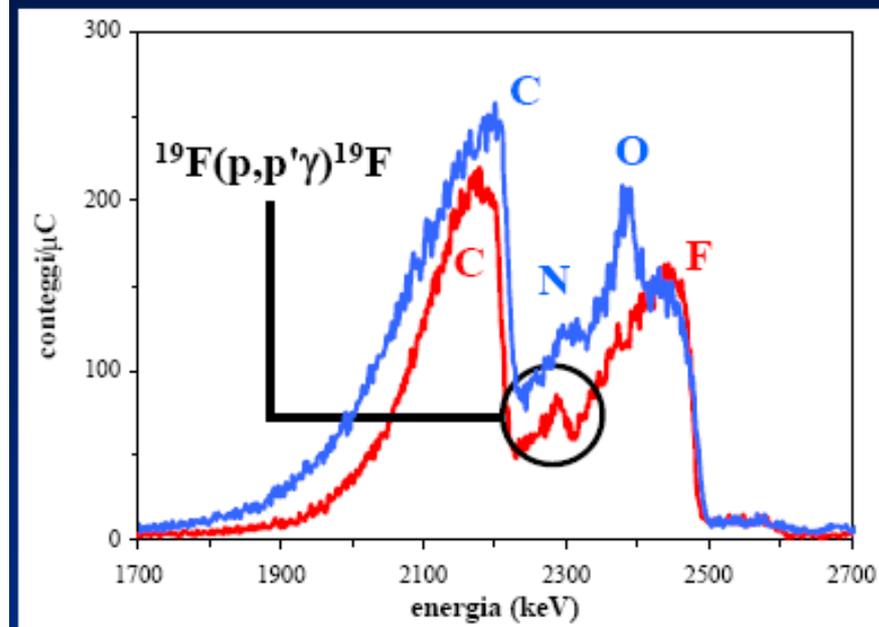


PESA: CAMPIONI SPESSI

$\vartheta = 30^\circ$



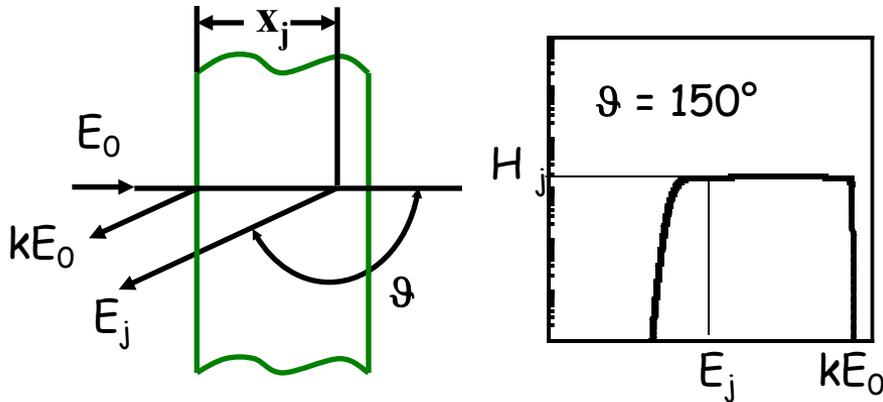
$\vartheta = 150^\circ$



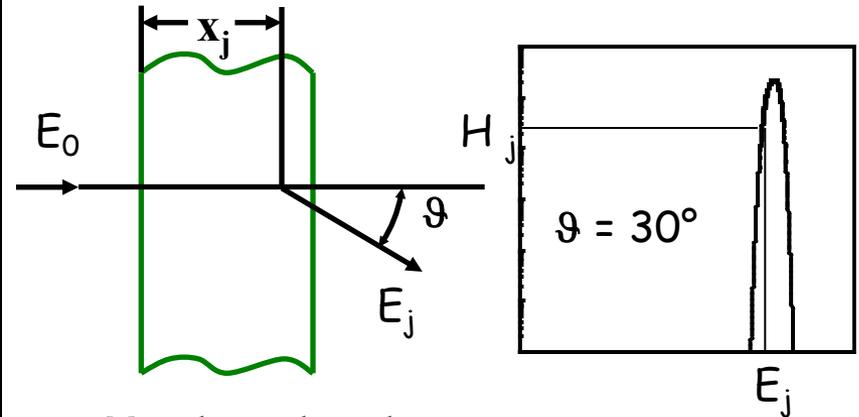
Le perdite di energia producono uno spettro con una forma a “cassette”

PESA, CAMPIONI SPESSI ANALISI QUANTITATIVA

$$E_j = KE_0 - \left[K \left\langle \frac{dE}{dx} \right\rangle_{IN} x_j + \left\langle \frac{dE}{dx} \right\rangle_{OUT} \frac{x_j}{|\cos \vartheta|} \right]$$



$$E_j = KE_0 - \left[K \left\langle \frac{dE}{dx} \right\rangle_{IN} x_j + \left\langle \frac{dE}{dx} \right\rangle_{OUT} \frac{T - x_j}{|\cos \vartheta|} \right]$$



$$H_j = \frac{d\sigma}{d\Omega} (E(x_j)) \cdot \varepsilon_{\text{det}} \cdot \Delta\Omega \cdot N_B \cdot N \cdot \Delta x_j$$

$$Y = \left\langle \frac{d\sigma}{d\Omega} \right\rangle \cdot \varepsilon_{\text{det}} \cdot \Delta\Omega \cdot N_B \cdot NT$$



$$(NT) = \frac{1}{\left\langle \frac{d\sigma}{d\Omega} \right\rangle \cdot \varepsilon_{\text{det}} \cdot \Delta\Omega} \cdot \frac{Y}{N_B}$$

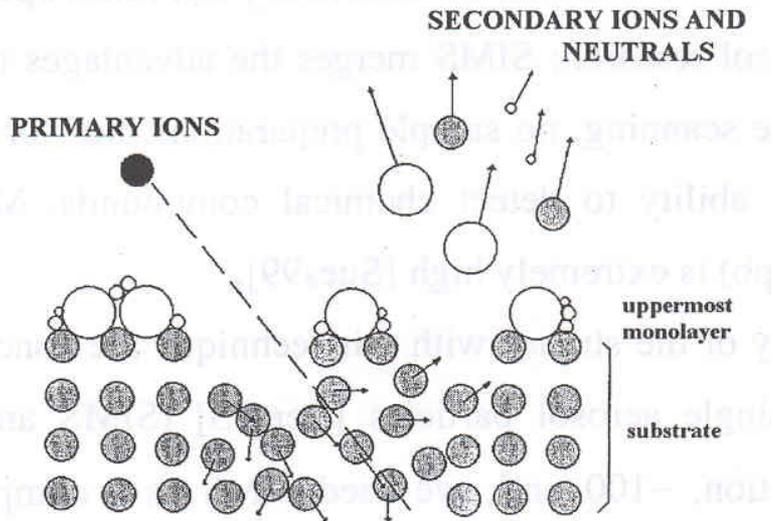
Sull'intero campione di spessore T

TOF-SIMS

TIME OF FLIGHT – SECONDARY ION MASS SPECTROMETRY

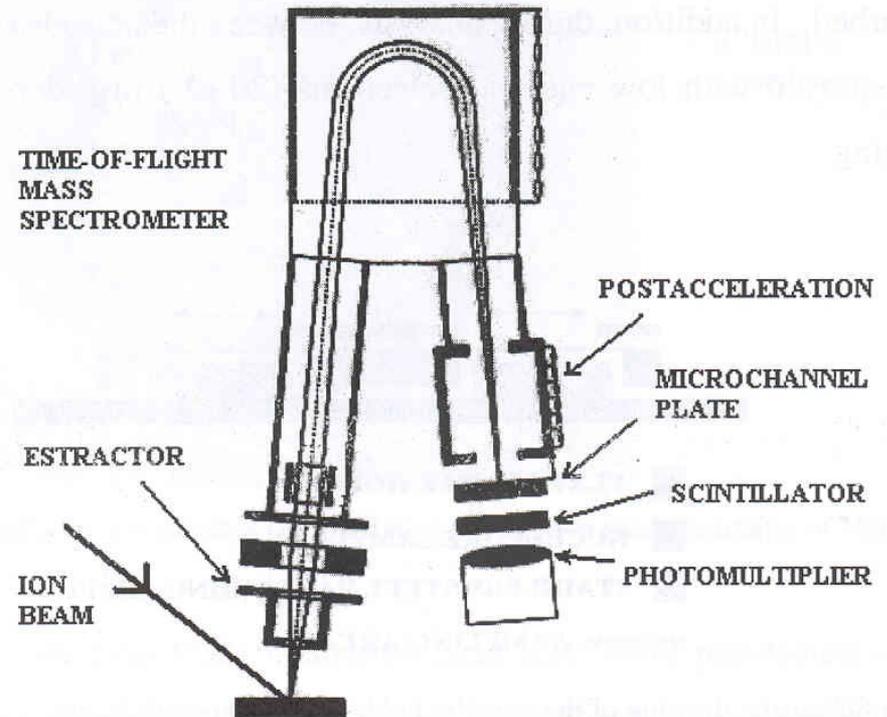
Tecnica IBA per identificare atomi e molecole (o frammenti molecolari)

Ioni primari: Ga^+ da 5 - 30 keV



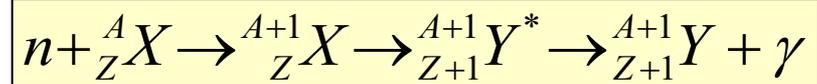
Si tratta di una tecnica di superficie:
l'efficienza dipende dalla matrice e
l'analisi è semi-quantitativa

$$F = v \times B$$
$$r = \frac{mv}{qB}$$



ATTIVAZIONE NEUTRONICA

Il processo di attivazione neutronica consiste nella produzione di un isotopo instabile attraverso l'assorbimento di neutroni da parte dei nuclei presenti nel materiale da analizzare. Il nucleo formatosi contiene un neutrone in più e molto spesso è soggetto a decadimento radioattivo del tipo β^- :



Gli eventuali raggi γ del decadimento non vengono emessi istantaneamente, ma con la solita legge temporale che è legata alla costante di decadimento λ del nucleo X. Se sono note le probabilità di produzione (n,γ) dell'isotopo, il flusso di neutroni impiegato e la percentuale in natura dell'isotopo precursore, si può risalire alla quantità di specie isotopica selezionata presente nel campione. Si tratta di una tecnica utilissima per l'analisi in tracce di campioni spessi in quanto sia i proiettili (**neutroni**) che le particelle da rivelare (**fotoni**) possono attraversare discreti spessori di materia senza essere assorbiti.

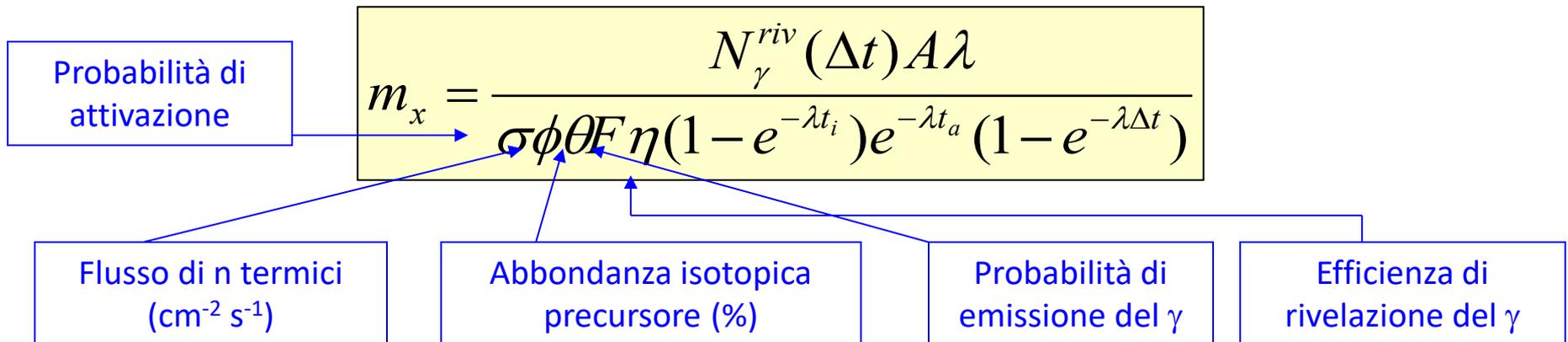
COME SI PROCEDE...

La tecnica dell'attivazione neutronica consiste quindi in:

esposizione del campione contenente l'elemento stabile da analizzare ad un flusso di neutroni termici (generalmente provenienti da un reattore nucleare) per un tempo prefissato;

estrazione del campione irradiato e misura della radioattività γ indotta;

calcolo della quantità di elemento stabile presente, noto l'elemento radioattivo, la probabilità della reazione, l'energia e la probabilità di emissione dei raggi γ analizzati.



LA RELAZIONE TRA CONTEGGI γ E CONCENTRAZIONE

L'intero processo può essere scomposto in tre fasi:

- 1) **IRRAGGIAMENTO** del campione; durata t_i
- 2) **ATTESA** per ridurre l'attività o per altri motivi tecnici, durata t_a
- 3) **SPETTROMETRIA γ** , durata Δt

Durante la fase 1) si producono nel campione isotopi radioattivi dell'elemento X, per ciascun isotopo si può scrivere:

$$dN_x = N\sigma\phi dt - N_x\lambda dt \quad \text{con } N = \frac{N_0 m_x}{A} \vartheta \quad \text{ed } \vartheta = \text{abbondanza isotopica}$$

da cui:

$$dN_x = (N\sigma\phi - N_x\lambda)dt \rightarrow \frac{dN_x}{dt} = (N\sigma\phi - N_x\lambda) \rightarrow N_x(t_i) = \frac{N_0 m_x \vartheta}{A\lambda} (1 - e^{-\lambda t_i})$$

In cui naturalmente si è assunto $N_x(0) = 0$

LA RELAZIONE TRA CONTEGGI γ E CONCENTRAZIONE

Durante la fase 2) alcuni degli isotopi attivati durante la fase 1) decadono e quindi avremo:

$$N_x(t_a) = N_x(t_i)e^{-\lambda t_a}$$

Durante la fase 3), il decadimento dei nuclei di tipo X produrrà un certo numero di nuclei di tipo Y ad uno stato eccitato a cui seguirà l'emissione e la rivelazione dei fotoni di diseccitazione in numero N_γ^{riv} quindi:

$$N_\gamma(\Delta t) = N_x(t_a)(1 - e^{-\lambda \Delta t})$$

e: $N_\gamma^{riv} = N_\gamma(\Delta t)F\eta$, con F = probabilità di emissione di un particolare fotone, η = efficienza di rivelazione (prodotto dei termini intrinseco e geometrico).

Unendo le equazioni che definiscono $N_x(t_i)$, $N_x(t_a)$, $N_\gamma(\Delta t)$, N_γ^{riv} , si ottiene la relazione nella slide 67.

METODO DELLO STANDARD INTERNO

Per eliminare, nella determinazione della massa m , la indeterminazione con cui sono noti σ , Φ , θ , η , λ ed F , si ricorre spesso a misure relative. Si dispone cioè di campioni standard contenenti quantità note dell'elemento da misurare e si procede con un irraggiamento dei due campioni, quello incognito e quello di riferimento, in modo che restino esposti allo stesso flusso Φ di neutroni. Detta m_0 la massa (nota con grande precisione), la massa m è data ovviamente dal rapporto

$$m = m_0 \frac{n_{\gamma}^{\text{riv}}(\Delta t)}{(1 - e^{-\lambda t_i}) \cdot e^{-\lambda t_a} (1 - e^{-\lambda \Delta t})} \cdot \frac{(1 - e^{-\lambda t_{0i}}) \cdot e^{-\lambda t_{0a}} (1 - e^{-\lambda \Delta t_0})}{n_{0\gamma}^{\text{riv}}(\Delta t_0)}$$

Spesso campione e standard vengono irradiati simultaneamente e misurati, uno dopo l'altro, per lo stesso tempo. Pertanto risulta $t_i = t_{0i}$ e $\Delta t = \Delta t_0$. La formula precedente risulta ancora più semplificata

$$m = m_0 \frac{n_{\gamma}^{\text{riv}}(\Delta t) \cdot e^{-\lambda t_{0a}}}{n_{0\gamma}^{\text{riv}}(\Delta t_0) \cdot e^{-\lambda t_a}} \qquad \frac{\sigma(m)}{m} = \frac{1}{\sqrt{n_{\gamma}^{\text{riv}}}}$$

Per avere una misura di m con l'indeterminazione del 3% è quindi necessario che sia $n_{\gamma}^{\text{riv}} \approx 10^3$.

VANTAGGI E LIMITAZIONI

I vantaggi dell'analisi mediante attivazione neutronica rispetto ad altre tecniche sono:

- **misura simultanea di diversi elementi**;
- **selettività**: consente la misura di parametri indipendenti quali l'energia dei gamma e la vita media del radionuclide;
- **vasta applicabilità**: non è applicabile solo se il tempo di dimezzamento è molto breve o molto lungo, oppure nel caso dei puri emettitori beta con energia molto bassa;
- **alta sensibilità** → bassi MDL.

Gli svantaggi sono:

- necessita di una sorgente di neutroni (costi, rischio, ...)
- **nessuna possibilità di discriminazione chimica** (stati di valenza, legami)
- **non è applicabile per l'analisi di puri emettitori beta**: ^3H , ^{14}C , ^{32}P , ^{10}Be (cioè nel caso che il decadimento radioattivo non produca l'emissione di raggi γ).

ELEMENTI RIVELABILI

Probabilità di
emissione del
raggio γ

Abbondanza
isotopica nucleo
precursore

Elemento	Nuclide Precursore	$\sigma[b]$	$\theta[\%]$	Radio Isotopo	$t_{1/2}$	$F[\%]$	E_{γ} [MeV]
Fluoro	19F	0.01	100	20F	11.0 s	100	1.630
Sodio	23Na	0.53	100	24Na	15 h	100	1.369 2.754
Magnesio	26Mg	0.03	11.29	27Mg	9.5 m	58.2 41.4	0.840 1.015
Alluminio	27Al	0.23	100	28Al	2.3 m	100	1.775
Silicio	30Si	0.11	3.12	31Si	2.62 h	0.07	1.260
Fosforo	31P	0.19	100	32P	14.3 d		
Zolfo	34S	0.27	4.215	35S	86.7 d		
	36S	0.14	0.017	37S	5.1 m	90	3.090
Cloro	37Cl	0.43	24.47	38Cl	37.3 m	30 46	2.120 1.600
Argon	36Ar	6.0	0.34	37Ar	35.1 d		
	40Ar	0.63	99.6	41Ar	1.83 h	99.1	1.290
Potassio	41K	1.2	6.91	42K	12.4 h	18	1.524
Calcio	44Ca	0.7	2.07	45Ca	163 d		
	48Ca	1.1	0.185	49Ca	8.8 m	89 10	3.100 4.050
Scandio	45Sc	23.0	100	46Sc	83.8 d	99.9 99.94	1.119 0.885
Titanio	50Ti	0.14	5.25	51Ti	5.8 m	94.4	0.323
Vanadio	51V	4.9	99.76	52V	3.77 m	100	1.450

Elemento	Nuclide Precursore	$\sigma[b]$	$\theta[\%]$	Radio Isotopo	$t_{1/2}$	$F[\%]$	E_{γ} [MeV]
Cromo	50Cr	17.0	4.31	51Cr	27.8 d	9.8	0.325
	54Cr	0.38	2.38	55Cr	3.5 m		
Manganese	55Mn	13.3	100	56Mn	2.58 h	98.8 28.9	0.847 1.811
Ferro	54Fe	2.9	5.84	55Fe	2.4 y		
	58Fe	1.2	0.31	59Fe	45.0 d	44 56	1.289 1.098
Cobalto	59Co	37.0	100	60Co	5.24 y	99.88 100	1.173 1.332
Nichel	64Ni	1.5	1.16	65Ni	2.56 h	25.4 15.2	1.482 1.115
Rame	63Cu	4.5	69.1	64Cu	12.9 h	0.6	1.348
	65Cu	2.3	30.9	66Cu	5.1 m	9.0	1.039
Zinco	64Zn	0.46	48.89	65Zn	243 d	50.6	1.115
	68Zn	0.1	18.56	69Zn-M	14.0 h	100	0.439
Gallio	69Ga	1.9	60.2	70Ga	21.0 m	0.48 0.76	0.174 1.036
	71Ga	5.0	39.8	72Ga	14.1 h	29 14	2.200 2.508
Germanio	74Ge	0.5	36.74	75Ge	82.0 m	11	0.265
Arsenico	75As	4.5	100	76As	26.5 h	41	0.559
Selenio	74Se	30.0	0.87	75Se	120 d	59 57	0.265 0.136
Bromo	79Br	2.9	50.5	80Br-M	4.5 h	7.20	0.616
	79Br		50.5	80Br	17.6 m	7.20	0.616
	81Br	3.2	49.47	82Br	35.3 h	73 43	0.828 0.619
Rubidio	85Rb	1.0	72.15	86Rb	18.7 d	8.76	1.077
	87Rb	0.12	27.85	88Rb	18.0 m	23.2 14.4	1.836 0.898
Stronzio	84Sr	1.45	0.55	85Sr	65.0 d	99.99	0.514
	88Sr	0.00 6	82.56	89Sr	50.6 d	0.01	0.512
Zirconio	94Zr	0.08	17.4	95Zr	65.0 d	53 34	0.760 0.724
	96Zr	0.05	2.80	97Zr	17.0 h	94.5	0.744
Niobio	93Nb	1.0	100	94Nb	6.3 m	98 100	0.703 0.871
Molibdeno	98Mo	0.51	23.75	99Mo	67.0 h	10	0.740
	100Mo	0.2	9.62	101Mo	14.6 m	6.07	2.032
Rutenio	96Ru	0.27	5.5	97Ru	2.9 d	88.7	0.215

ELEMENTI RIVELABILI

Elemento	Nuclide Precursore	$\sigma[b]$	$\theta[\%]$	Radio Isotopo	$t_{1/2}$	$F[\%]$	$E_{\gamma}[\text{MeV}]$
Rutenio	102Ru	1.23	31.5	103Ru	40.0 d	88.5	0.498
	104Ru	0.48	18.7	105Ru	4.43 h	48	0.726
Rodio	103Rh	11.0	100	104Rh-M	4.4 m	1.85	0.556
	103Rh	139	100	104Rh	42 s	1.85	0.556
Palladio	102Pd	4.8	0.96	103Pd	17.0 d	0.01	0.297
	108Pd	12.2	26.71	109Pd	13.5 h	99.95	0.088
Argento	107Ag	35.0	51.35	108Ag	2.4 m	1.75	0.633
	109Ag	3.0	48.65	110Ag-M	250 d	73.6	0.884
	109Ag	89.0	48.65	110Ag	24.0 s	4.4	0.658
Cadmio	114Cd	0.14	28.86	115Cd-M	43.0 d	2.3	0.935
						0.3	0.485
Indio	113In	8.0	4.23	114In-M	50.0 d	96.5	0.722
	115In	154.0	95.77	116In-M	54.0 m	57	1.085
						40	0.406
Stagno	120Sn	0.14	32.85	121Sn	26.8 h		
	122Sn	0.001	4.72	123Sn	129 d	99.98	0.163
	124Sn	0.1	5.98	125Sn	9.7 m	8.86	1.067
Antimonio	121Sb	6.0	57.25	122Sb	2.8 d	71.2	0.564
	123Sb	3.30	42.75	124Sb	60.2 d	98.4	0.603
Tellurio	128Te	0.14	31.79	129Te	69.6 m	7.14	0.459
	130Te	0.2	34.49	131Te	25.0 m	80	0.145
					10	1.130	
Iodio	127I	6.2	100	128I	25.0 m	16	0.443
Cesio	133Cs	2.6	100	134Cs-M	2.9 h	100	0.127
	133Cs	30.6	100	134Cs	2.1 y	98	0.605
					72.5	0.797	
Bario	138Ba	0.4	71.66	139Ba	83.0 m	28	0.166
Lantanio	139La	8.9	99.91	140La	40.2 h	100	1.597
Cerio	140Ce	0.6	88.48	141Ce	32.5 d	70	0.145
	142Ce	1.0	11.07	143Ce	33.7 h	49.5	0.293
Praseodi.	141Pr	19.0	100	142Pr	19.2 h	3.7	1.572
Neodimio	146Nd	2.0	17.26	147Nd	11.1 d	13.5	0.531
	148Nd	4.0	5.74	149Nd	1.73h	41	0.210
Samario	152Sm	210.	26.63	153Sm	47.0 h	78	0.103
Europio	151Eu	2800.	49.06	152Eu-M	9.3 h	2.7	0.344
						1.0	1.315
	151Eu	5900.	49.06	152Eu	12.4 y	24	0.344
						13	0.779
	153Eu	320.	50.94	154Eu	16.0 y	68	0.123
						38	1.276

Elemento	Nuclide Precursore	$\sigma[b]$	$\theta[\%]$	Radio Isotopo	$t_{1/2}$	$F[\%]$	$E_{\gamma}[\text{MeV}]$
Gadolinio	158Gd	3.4	24.87	159Gd	18.0 h	10.44	0.364
	160Gd	0.8	21.90	160Gd	3.7 m	60	0.361
Terbio	159Tb	46.0	100	160Tb	72.4 d	31	0.879
Disprosio	164Dy	2000.	28.18	165Dy-M	75.4 s	2.2	0.515
Olmio	165Ho	64.0	100	166Ho	27.2 h	0.93	1.380
Erbio	168Er	2.0	27.1	169Er	9.4 d	42	0.008
	170Er	9.0	14.9	171Er	7.5 h	72	0.308
Tulio	169Tm	125.0	100	170Tm	127. d	24	0.084
Lutezio	176Lu	2100.	2.6	177Lu	6.7 d	19.1	0.113
						11.6	0.208
Afnio	174Hf	400.	0.3	175Hf	70. d	98.5	0.343
	180Hf	10.0	30.0	181Hf	42.4 d	88	.482
					97	.133	
Tantalio	181Ta	21.0	99.99	182Ta	115 d	69	0.100
Tungsteno	184W	2.1	30.6	185W	74 d	0.018	0.125
	186W	40.0	28.4	187W	23.8 h	91	0.167
					28.9	0.686	
Renio	185Re	110.	38.2	186Re	90.0 h	21	0.137
	187Re	70.0	62.93	188Re	16.8 h	28	0.155
Osmio	190Os	8.6	26.4	191Os-M	13.1 h	100	0.074
	190Os	12.5	26.4	191Os	15.4 d	100	0.042
Iridio	191Ir	1000.	38.5	192Ir	74.0 d	94.5	0.317
Iridio	193Ir	110.	61.5	194Ir	19.1 h	14	0.328
Platino	196Pt	0.9	25.4	197Pt	20.0 h	14	0.191
	198Pt	4.0	7.2	199Pt	31.0 m	15.8	0.543
Oro	197Au	98.8	100	198Au	64.8 h	99.7	0.412
Mercurio	196Hg	90.5	0.146	197Hg	64.1 h	99	0.077
	202Hg	4.0	29.8	203Hg	46.6 d	77	0.279
	204Hg	0.4	6.85	205Hg	5.2 m	100	0.279
Tallio	203Tl	11.0	29.50	204Tl	3.78 y		
	205Tl	0.11	70.5	206Tl	4.3 m	0.006	0.803
Piombo	208Pb	.0005	52.3	209Pb	3.3 h		
Bismuto	209Bi	0.015	100	210Bi	5.0 d		
Torio	232Th	7.4	100	233Th	22.1 m		
Protoattin.	231Pa	200.	100	232Pa	1.32 d		
Uranio	238U	2.7	99.27	239U	23.5 m		

LIMITI DI RILEVABILITÀ (MDL) PER ALCUNI ELEMENTI

Elemento	Nucleo stabile precursore	$T_{1/2}$	ρ (%)	F (%)	σ barn	Sensib Teorica	Sensib Realistica
Alluminio	^{27}Al	2.3 m	100	100	0.24	$2.8 \cdot 10^{-6}$	$2.4 \cdot 10^{-6}$
Arsenico	^{76}As	26.4 d	100	43	4.5	$1.3 \cdot 10^{-11}$	$2.0 \cdot 10^{-5}$
Bromo	^{79}Br	17.6 m	50.5	7	8.5	$2.4 \cdot 10^{-7}$	$3.3 \cdot 10^{-7}$
Calcio	^{48}Ca	8.8 m	0.18	89	1.1	$6.0 \cdot 10^{-5}$	$6.0 \cdot 10^{-5}$
Cloro	^{37}Cl	37.3 m	24.5	47	0.4	$3.1 \cdot 10^{-8}$	$9.5 \cdot 10^{-8}$
Cromo	^{50}Cr	27.8 h	4.31	9	17	$5.9 \cdot 10^{-9}$	$1.7 \cdot 10^{-5}$
Ferro	^{56}Fe	45.6 d	0.31	56	1.1	$5.8 \cdot 10^{-9}$	$2.5 \cdot 10^{-3}$
Iodio	^{127}I	25.0 m	100	16	6.4	$7.5 \cdot 10^{-8}$	$1.4 \cdot 10^{-7}$
Magnesio	^{26}Mg	9.5 m	11.3	70	0.03	$2.2 \cdot 10^{-5}$	$2.2 \cdot 10^{-5}$
Manganese	^{55}Mn	2.6 h	100	99	13.3	$3.6 \cdot 10^{-10}$	$1.1 \cdot 10^{-8}$
Mercurio	^{206}Hg	46.9 d	29.8	77	4.0	$4.4 \cdot 10^{-11}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$
Potassio	^{41}K	12.4 h	6.77	18	1.2	$5.0 \cdot 10^{-8}$	$2.9 \cdot 10^{-5}$
Rame	^{63}Cu	12.8 h	69.1	38	4.5	$9.2 \cdot 10^{-10}$	$5.7 \cdot 10^{-7}$
Sodio	^{23}Na	15.0 h	100	100	0.53	$6.4 \cdot 10^{-10}$	$5.4 \cdot 10^{-7}$
Vanadio	^{51}V	3.7 m	95.7	100	4.9	$9.8 \cdot 10^{-8}$	$9.8 \cdot 10^{-8}$
Zinco	^{68}Zn	13.8 h	18.6	95	0.1	$6.1 \cdot 10^{-8}$	$4.4 \cdot 10^{-5}$
Zolfo	^{36}S	5.1 m	1.00	90	0.14	$1.4 \cdot 10^{-4}$	$1.4 \cdot 10^{-4}$

Da confrontarsi con quelli, ad esempio, di PIXE e/o ED-XRF $\rightarrow 10^{-4} - 10^{-2}$