

CORSO DI LABORATORIO DI FISICA DELL'AMBIENTE

Dispense della lezione:

LA FLUORESCENZA X CARATTERISTICA

(dr. Roberta Vecchi)

La Fluorescenza a Raggi X

Premessa

La tecnica della fluorescenza X indotta è una delle tecniche più diffuse e più versatili per la determinazione degli elementi, maggioritari e in tracce, presenti in un campione.

Il fenomeno della fluorescenza X si ha come conseguenza della ionizzazione di atomo che, tornando alla sua configurazione stabile, emette fotoni X caratteristici. Dall'analisi dei fotoni X caratteristici si può risalire agli atomi che li hanno emessi e, dunque, alla composizione elementare del campione in esame.

L'emissione caratteristica può essere indotta da particelle quali protoni, α o ioni provenienti da un acceleratore, da elettroni accelerati e da raggi X prodotti da un tubo di Coolidge o da una sorgente radioattiva.

La tecnica XRF (X-Ray Fluorescence) può inoltre essere suddivisa in spettrometria a dispersione di lunghezza d'onda (WD-XRF = Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence) o a dispersione di energia (ED-XRF = Energy Dispersive X-Ray Fluorescence).

In generale, i principali vantaggi di questa tecnica consistono nella possibilità di effettuare simultaneamente e in tempi brevi l'analisi di più elementi presenti nel campione e nel fatto che l'analisi è non distruttiva. Il principale svantaggio è invece la possibilità di rivelare solo elementi con $Z > 11$.

L'interesse e la larga diffusione di questa tecnica si devono anche alle molteplici possibilità di applicazione nel campo delle mineralogia, metallurgia, biologia, medicina, archeometria e fisica dell'ambiente.

Principi fisici

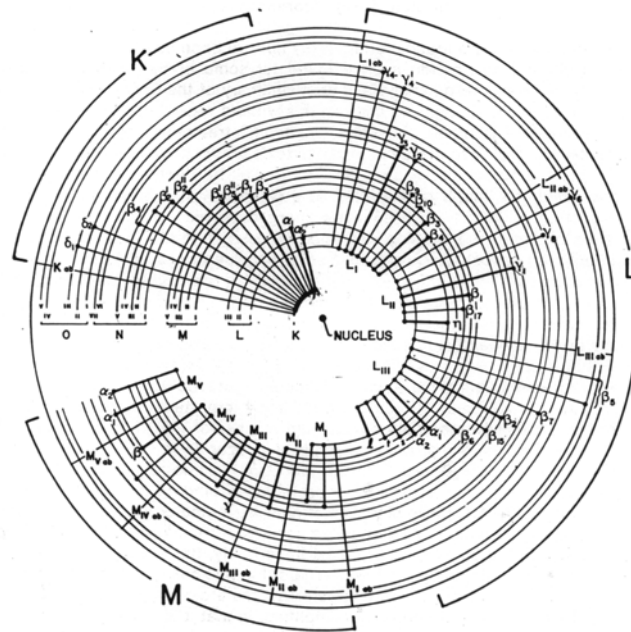
Per comprendere il processo di emissione dei raggi X di fluorescenza da parte di un campione in analisi, si considerano gli elettroni di un atomo distribuiti in livelli energetici (shell) successivi a

distanze crescenti dal nucleo. Lo stato di ogni elettrone intorno al nucleo è determinato dai numeri quantici n, l, j, m_j , che assumono valori nei range seguenti:

$$n = 1, 2, 3, \dots \quad 0 \leq l \leq n-1 \quad j = l \pm \frac{1}{2} \quad -j \leq m_j \leq j$$

con l intero e j, m_j interi o seminteri.

Le shell sono denominate, partendo dalla più interna, con le lettere K, L, M, N, ... in corrispondenza dei numeri quantici $n = 1, n = 2, n = 3, n = 4, \dots$



Atomic model, showing electron transitions that may follow electron vacancies. Transitions are labeled with conventional notation for associated emission lines.

Ogni shell è caratterizzata da un valore definito della cosiddetta "energia di legame" (binding energy) dell'elettrone. Questa corrisponde all'energia minima richiesta per rimuovere un elettrone dall'atomo.

La relazione fra l'energia (in KeV) e la lunghezza d'onda (in Ångstrom) è:

$$\lambda (A) = \frac{12.4}{E (KeV)}$$

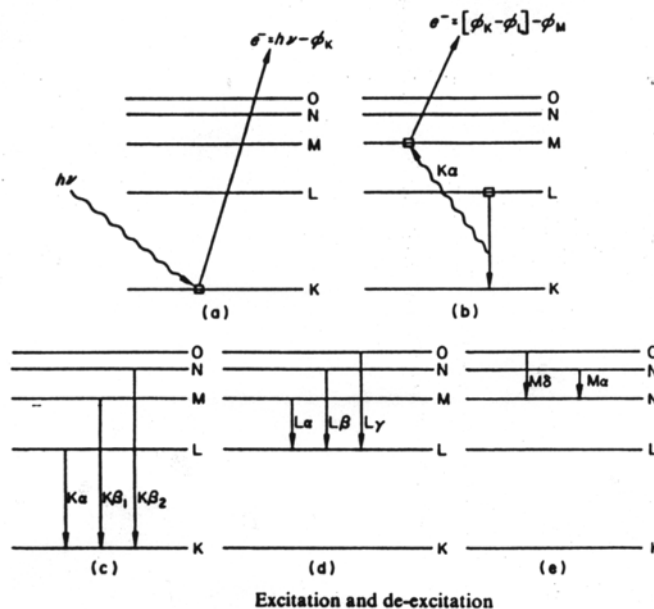
Il principio fisico su cui si basa l'emissione di raggi X caratteristici consiste nel fatto che, quando un fotone X (o una particella carica) interagisce con un atomo, si ha trasferimento di energia dal fascio

incidente ad uno degli elettroni dell'atomo che viene rimosso per effetto fotoelettrico dal livello in cui si trovava. In questa situazione l'atomo ha una configurazione instabile e in un tempo estremamente breve (10^{-16} - 10^{-9} secondi) tenderà a ritornare allo stato fondamentale colmando la vacanza creatasi con la transizione di elettroni più esterni verso gli orbitali più interni.

Ognuna di queste transizioni è accompagnata dall'emissione di un fotone X di energia pari alla differenza di energia fra le due shell coinvolte nel processo e per questo motivo il fotone emesso è detto "caratteristico".

Nello spettro caratteristico sono evidenti serie di righe, denominate con le lettere K, L, M,... a seconda che la shell ionizzata sia la più interna o quelle immediatamente successive. A sua volta, ogni serie di righe è composta da più righe distinte da un indice alfanumerico ($\alpha_1, \alpha_2, \beta, \dots$) indicante il sottolivello di provenienza dell'elettrone di transizione (notazione di Siegbahn).

Così, ad esempio, le transizioni dalla shell L alla shell K producono le righe K_{α} , mentre le transizioni dalla shell M alla shell K producono le righe K_{β} .



Le righe caratteristiche principali delle diverse serie appaiono sempre insieme nello spettro caratteristico, con rapporti di intensità ben definiti e costanti per un dato atomo, mentre possono variare leggermente al variare del numero atomico.

Va osservato che ci possono essere degli effetti in competizione con l'emissione di raggi X caratteristici; per esempio, l'energia che si libera in seguito ad una transizione elettronica, anziché essere emessa sotto forma di fotone, può essere utilizzata dall'atomo stesso per "auto-ionizzarsi" privandosi così di un altro elettrone e creando due vacanze (*effetto Auger*). La probabilità di questo tipo di processo aumenta al diminuire di Z , poiché la probabilità cresce al diminuire del numero dei livelli energetici.

Come conseguenza si ha innanzitutto una diminuzione dei fotoni di fluorescenza rispetto a quello atteso teoricamente. Inoltre, le transizioni elettroniche di questi atomi doppiamente ionizzati avvengono con l'emissione di righe caratteristiche che hanno lunghezze d'onda leggermente differenti da quelle emesse da atomi ionizzati una sola volta. Queste righe spettrali vengono dette "righe satellite" e hanno normalmente un'intensità piuttosto limitata, sono di norma apprezzabili solo per elementi con $Z < 20$.

La quantità di radiazione emessa da un determinato livello dipenderà dunque dall'efficienza relativa dei due processi di diseccitazione coinvolti e generalmente queste si esprimono in termini di "resa di fluorescenza" (*fluorescence yield*).

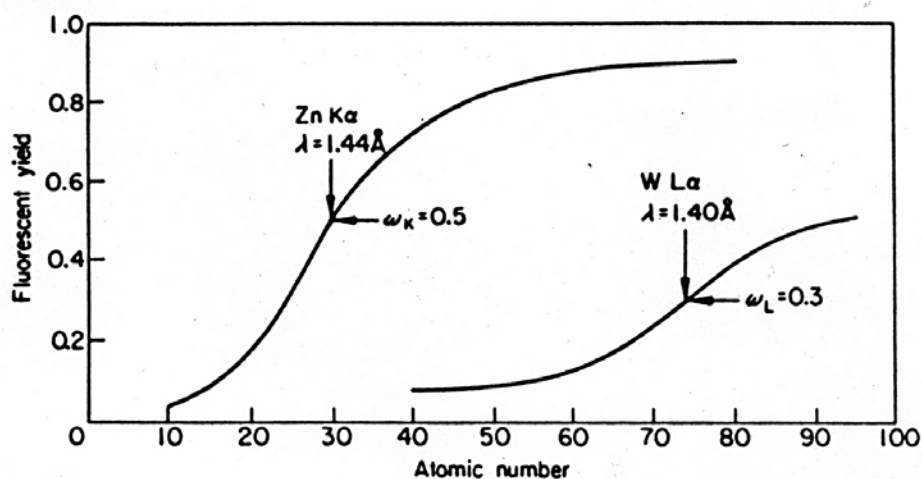
La resa di fluorescenza ω è definita come il numero n di fotoni X emessi all'interno di una certa serie, diviso per il numero totale N di vacanze formatesi nel livello associato per unità di tempo.

Il valore della resa di fluorescenza, che è ovviamente inferiore all'unità, aumenta sensibilmente con il numero atomico Z .

I valori della resa di fluorescenza per le shell L (ω_L) sono sempre minori dei corrispondenti valori della resa di fluorescenza per le shell K (ω_K); nonostante ciò, negli elementi più pesanti si usa analizzare le righe L in quanto l'eccitazione dei livelli K richiederebbe un'energia elevata che la maggior parte delle sorgenti utilizzate non è in grado di fornire.

Lo studio delle curve di ω_K e ω_L mostra che, per il normale campo operativo degli spettrometri convenzionali (approssimativamente per righe K di elementi fino a $Z \cong 56$ e righe L per $Z > 50$) i valori della resa di fluorescenza sono sensibilmente bassi (minori di 0.5 per buona parte degli elementi considerati).

In particolare, si può osservare che i valori della resa di fluorescenza ω_K sono minori di 0.1 in corrispondenza di atomi con $Z < 19$ e ciò costituisce una limitazione pratica del metodo analitico per quanto riguarda la determinazione di elementi più leggeri.



Fluorescent yield as a function of atomic number

Interazione dei raggi X con la materia

I principali processi coinvolti nell'interazione dei raggi X con la materia sono lo scattering (diffusione) e l'assorbimento fotoelettrico. Infatti, attraversando un assorbitore un raggio X viene attenuato e il grado di attenuazione dipenderà dagli effetti sopra citati.

- *Scattering Rayleigh*

Quando un fascio di raggi X che incide su un campione viene diffuso - principalmente dagli elettroni più esterni e quindi più debolmente legati all'atomo - senza che ci sia trasferimento di energia durante il processo di scattering si dice che lo scattering è "coerente (elastico)" (*diffusione Rayleigh*).

In questo processo i fotoni sono diffusi dagli elettroni atomici e l'atomo non viene eccitato né ionizzato. In pratica, in tutti gli elettroni dell'atomo bersaglio viene indotta un'oscillazione con re-irraggiamento in fase con la radiazione incidente.

La probabilità σ_R per questo effetto è proporzionale a Z^2/E^x .

- *Scattering Compton*

Si ha invece *scattering "incoerente (anelastico)" (diffusione Compton)* quando una piccola frazione dell'energia di un fotone X incidente è trasferita ad uno degli elettroni debolmente legati dell'atomo bersaglio.

In questo tipo di interazione si ha, come effetto finale, l'emissione di un elettrone atomico e di un fotone; per la conservazione di energia e momento le energie del fotone uscente e dell'elettrone sono legate agli angoli a cui sono emessi.

L'energia E_e dell'elettrone diffuso è data da:

$$E_{e^-} = h\nu - h\nu' = h\nu \left[\frac{\frac{h\nu}{m_0 c^2} (1 - \cos \theta)}{1 + \frac{h\nu}{m_0 c^2} (1 - \cos \theta)} \right]$$

dove $h\nu$ è l'energia del fotone incidente, $h\nu'$ è l'energia del fotone diffuso ($h\nu' < h\nu$), θ è l'angolo tra la direzione del fotone incidente e quella del fotone diffuso, $m_0 c^2$ è l'energia della massa a riposo dell'elettrone (0.511 MeV).

La probabilità σ_C per questo effetto è proporzionale a Z/E .

- *Assorbimento fotoelettrico*

L'*assorbimento fotoelettrico* avviene quando l'elettrone dell'atomo bersaglio è completamente rimosso (eccitato) dalla sua posizione iniziale. L'elettrone viene emesso dall'atomo con energia pari alla differenza fra l'energia del fotone incidente sull'atomo e l'energia di legame dell'elettrone colpito.

La probabilità σ_{ph} per questo effetto è proporzionale a $Z^{4.5}/E^3$.

Una certa frazione (I/I_0) della radiazione incidente può attraversare l'assorbitore, in questo caso la lunghezza d'onda (e quindi l'energia) della radiazione incidente rimane invariata, mentre l'intensità del fascio è data dalla relazione:

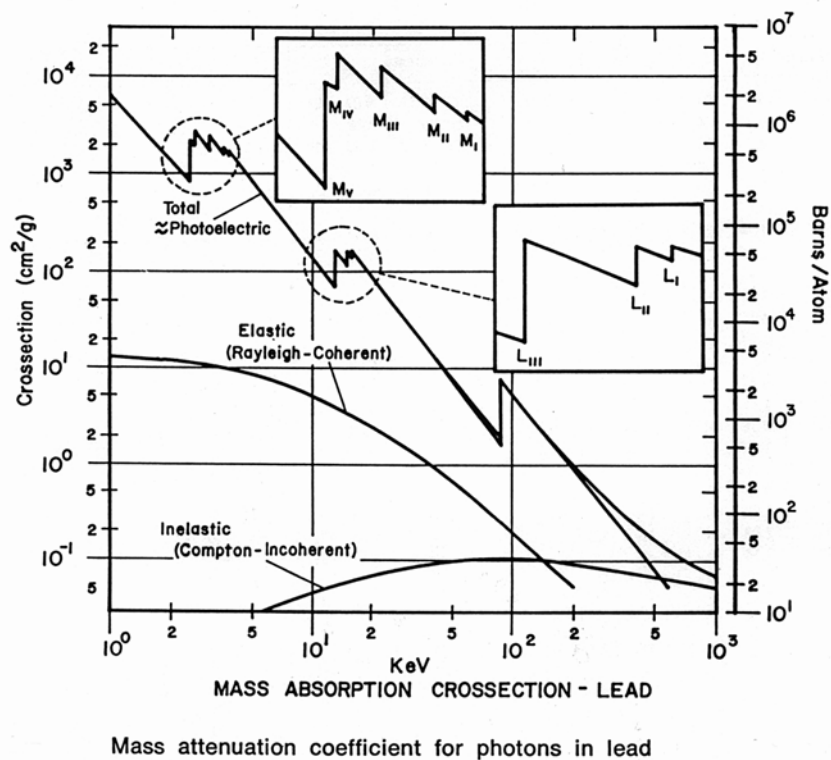
$$I(\lambda) = I_0 \exp[-(\mu_i \rho_i x_i)]$$

dove μ_i è il coefficiente di assorbimento massivo dell'assorbitore i per la lunghezza d'onda λ (in unità $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$), x_i è lo spessore attraversato dalla radiazione incidente (cm), ρ_i è la densità del materiale costituente l'assorbitore (in g cm^{-3}).

Il valore del coefficiente di assorbimento massivo μ è funzione sia dell'assorbimento fotoelettrico che dello scattering, infatti vale:

$$\mu = \sigma_{ph} + \sigma_C + \sigma_R$$

Nella figura sottostante è mostrato l'andamento del coefficiente di assorbimento massivo in funzione dell'energia del fotone:



Nell'andamento del coefficiente di assorbimento si possono notare delle brusche discontinuità chiamate "*absorption edges*" (bordi di assorbimento) ed indicate con K, L_I, L_{II},..., M_I, M_{II},...che corrispondono alle energie di legame degli elettroni nel livello considerato. La massima probabilità per l'effetto fotoelettrico si ha quando l'energia del fotone incidente è appena superiore all'energia critica del bordo di assorbimento.

L'assorbimento totale di un campione composto da più elementi si determina sommando i contributi individuali dei diversi elementi j:

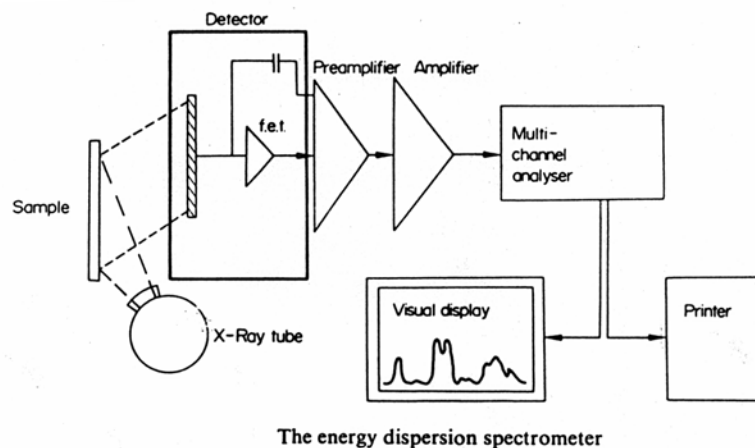
$$\mu_{Tot} = \sum_j \mu_j w_j$$

dove μ_j è il coefficiente di assorbimento massivo dell'elemento j per l'energia considerata e w_j è la frazione equivalente in peso.

Il sistema di misura ED-XRF

La strumentazione richiesta per effettuare misure di spettrometria X a dispersione di energia è composta da tre "blocchi" principali: la sorgente di raggi X primaria per l'eccitazione, il rivelatore e l'elettronica di misura.

Nella figura sotto riportata è rappresentato uno schema di un generico sistema di analisi ED-XRF:



Sorgenti di eccitazione

L'eccitazione del campione nell'analisi XRF può essere fatta con diversi metodi:

- con sorgenti radioattive (X o γ) che sono sostanzialmente monoenergetiche. La scelta del radioisotopo è fondamentale perché deve essere tale da evitare sovrapposizione fra le righe di eccitazione e quelle di fluorescenza e deve avere tempi di dimezzamento non troppo brevi. Il vantaggio nell'uso delle sorgenti è la loro maneggevolezza e la non necessità di alimentazione elettrica: queste caratteristiche lo rendono ideale per la strumentazione portatile. Uno svantaggio è in genere il basso flusso del fascio primario di eccitazione, che rende i tempi di analisi piuttosto lunghi.
- Eccitazione con tubi di Coolidge (tubi a raggi X): l'emissione non è monoenergetica ma è costituita da uno spettro di bremsstrahlung continuo e da alcune righe caratteristiche tipiche dell'anodo montato nel tubo. Un buon tubo X deve possedere stabilità di emissione, purezza

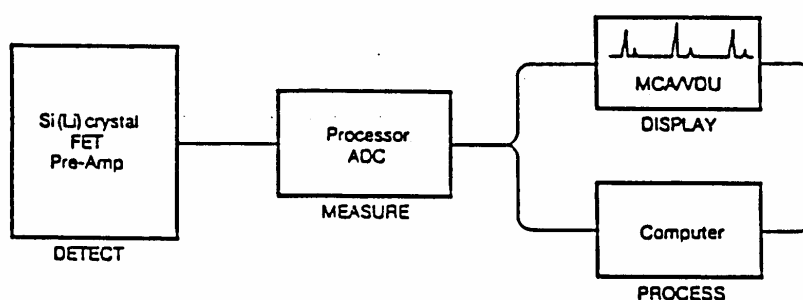
spettrale, vita lunga ed eventualmente piccole dimensioni. Tra i vantaggi di questo metodo c'è l'alto flusso di eccitazione e la possibilità di regolare il sistema in modo da ottimizzare il fascio primario (tensione, corrente, uso di collimatori). La parte di spettro continuo spesso peggiora il rapporto picco/fondo in regioni energetiche di interesse e quindi si usano dei filtri attenuatori tra tubo X e campione per ridurre questo effetto negativo. Si ricorda a tale proposito che il rapporto picco/fondo è un fattore di merito che permette di giudicare se le condizioni sperimentali operative sono ottimizzate ed è dato dal rapporto fra l'intensità del massimo di una riga caratteristica e l'intensità di fondo. L'uso dei filtri attenuatori migliora sensibilmente i minimi livelli rivelabili riducendo però il count-rate; per compensare ciò si effettuano le analisi su tempi maggiori. In alcuni casi è favorevole monocromaticizzare il fascio utilizzando delle targhette di opportuni metalli che fungono da anodo secondario.

Tra le tecniche XRF con tubi X c'è anche una configurazione particolare che è quella della fluorescenza X in riflessione totale. Questa metodica, non ancora molto diffusa, permette il raggiungimento di minimi livelli molto bassi ma allo stesso tempo richiede un pre-trattamento del campione.

- Eccitazione con particelle cariche (protoni, elettroni, α , ioni,...) che vengono accelerate con opportune macchine acceleratrici. Il processo di base è l'interazione diretta dell'intenso fascio di particelle cariche con gli elettroni atomici. E' un tipo di eccitazione ideale per l'analisi di piccole quantità di materiale.

Sistema sperimentale

Il sistema sperimentale per l'analisi XRF ha la struttura sotto schematizzata:



Il "cuore" dello spettrometro XRF è il rivelatore che nei sistemi moderni è costituito da un rivelatore a semiconduttore Si(Li).

La funzione del rivelatore è quella di convertire le energie dei fotoni X in impulsi di tensione che possano essere misurati. Tutti i rivelatori utilizzati per spettrometria X sono di tipo proporzionale, cioè l'energia del fotone X incidente sul rivelatore determina l'ampiezza dell'impulso di tensione prodotto dal rivelatore. La catena elettronica posta a valle del rivelatore analizza il segnale in uscita dal rivelatore mantenendo la proporzionalità.

Il rivelatore a Si(Li) si ottiene facendo diffondere del Litio, che agisce da donatore di elettroni, attraverso una faccia di un cristallo di Silicio di tipo "p" in modo tale da creare una giunzione p-n. Nella regione "n" la concentrazione di elettroni di conduzione è superiore a quella esistente nella regione "p", creando così un forte gradiente di concentrazione di portatori di carica. Per effetto della giunzione si ha una diffusione di elettroni dalla zona di tipo "n" a quella di tipo "p" ed una diffusione di lacune in senso opposto. All'equilibrio, in prossimità della giunzione si viene a creare una ristretta zona, detta "depletion zone" (zona di svuotamento), priva di cariche mobili e caratterizzata da un doppio strato di cariche fisse di segno opposto.

Polarizzando in senso inverso la giunzione, attraverso l'applicazione di una tensione esterna (alla zona "n" si fornisce un potenziale positivo rispetto alla zona "p"), si crea un allargamento della zona di svuotamento, senza un apprezzabile passaggio di corrente. Questa zona costituisce il cosiddetto *volume sensibile* (o volume attivo) del rivelatore.

Il funzionamento del rivelatore si basa sul principio per cui la radiazione ionizzante, interagendo con la materia contenuta nel volume attivo, produce elettroni e lacune che, sotto l'influsso del campo elettrico, vengono raccolti nelle zone "n" e "p". La tensione applicata è dunque tale da impedire la ricombinazione delle coppie buca-elettrone create dall'interazione fotone-rivelatore. L'interazione suddetta produce infatti nella zona sensibile del rivelatore un numero di coppie buca-elettrone proporzionale all'energia rilasciata nel rivelatore dal fotone X caratteristico; in un rivelatore Si(Li) ci vogliono circa 3.8 eV (ϵ) per creare una coppia. Ogni fotone incidente sul

rivelatore dà quindi origine ad un impulso di carica con ampiezza dipendente dal numero n ($n=E/\epsilon$) di coppie buca-elettrone generate nella zona di svuotamento.

Poiché gli ioni di Li sono piuttosto mobili a temperatura ambiente, è necessario mantenere il rivelatore ed il suo FET (Field Effect Transistor) raffreddati alla temperatura dell'azoto liquido (77 K).

Le cariche prodotte nell'interazione fotone-rivelatore vengono raccolte ai capi del rivelatore producendo un segnale di carica che viene tramutato in un segnale di tensione nel preamplificatore.

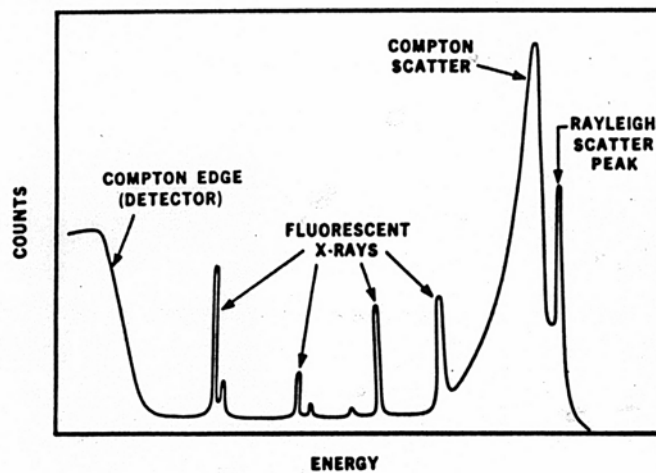
Il preamplificatore riceve l'impulso di carica raccolto dal rivelatore e lo converte in un impulso di tensione. Esso ha inoltre la funzione di disaccoppiare il rivelatore dalla catena elettronica riducendo al minimo i possibili disturbi e di integrare il segnale iniziale in modo da renderlo indipendente dalla capacità del rivelatore (fa da adattatore di impedenza). Il pre-amplificatore opera anche un primo stadio di amplificazione del segnale.

Dal preamplificatore il segnale passa ad un amplificatore lineare che amplifica il segnale e lo forma opportunamente; da qui il segnale viene convertito da analogico in digitale da un modulo ADC (Analog to Digital Converter) e poi viene immagazzinato opportunamente in uno dei canali dell'analizzatore multicanale MCA (Multi-Channel Analyser). L'insieme degli impulsi registrati dall'analizzatore multicanale fornisce lo spettro energetico dei raggi X di fluorescenza. Per utilizzare l'analizzatore multicanale è necessario risalire alla curva di conversione dei canali di conteggio nell'energia corrispondente utilizzando per la calibrazione emissioni di fluorescenza a energia nota.

Generalmente a questa catena elettronica di base vengono aggiunti altri moduli specifici per ottimizzare lo spettro di acquisizione. Ricordiamo ad es. il pile-up rejector (minimizza la sovrapposizione degli impulsi in caso di elevato rate di conteggio) e l'opzione per la correzione automatica del tempo morto. Si ricorda che il tempo morto è l'intervallo di tempo durante il quale il processore di impulsi non accetta ulteriori segnali poiché sta ancora elaborando i precedenti. Viene

espresso in percentuale rispetto al tempo di misura ed è proporzionale al numero di fotoni che colpiscono il rivelatore.

Nella figura è schematizzato un tipico spettro di fluorescenza X.



Tornando al cristallo rivelatore, bisogna valutare due parametri fondamentali per la sua caratterizzazione: la risoluzione e l'efficienza.

La risoluzione è la capacità di distinguere due righe spettrali adiacenti e generalmente si quantifica fornendo la larghezza a metà altezza di un picco - F.W.H.M. (Full Width at Half Maximum) - in corrispondenza di una determinata energia (per es. spesso si utilizza l'emissione K_{α} del Mn a 5.9 KeV). Quindi, minore è la F.W.H.M. tanto più stretto è il picco e dunque è migliore la risoluzione. Poiché la F.W.H.M. varia al variare dell'energia, si usa fornire anche la risoluzione R di un rivelatore come valore percentuale: $R\% = F.W.H.M./E_0$. Si noti che la risoluzione di un rivelatore a semiconduttore aumenta con l'energia. Tra i diversi tipi di rivelatori, quelli a semiconduttore sono quelli che danno la miglior risoluzione energetica.

Teoricamente la "larghezza naturale" di un picco dovrebbe essere di pochi eV, invece sperimentalmente anche i migliori rivelatori hanno F.W.H.M. di circa 130 - 160 eV.

I fattori che concorrono all'allargamento delle righe caratteristiche sono sostanzialmente i seguenti:

- fluttuazioni statistiche nel processo di generazione delle coppie buca-elettrone nel rivelatore;

- rumore elettronico;
- incompleta raccolta delle cariche prodotte nel rivelatore.

Si ha così che vale:

$$F.W.H.M. = \sqrt{N^2 + Q^2 + D^2}$$

dove N = rumore elettronico (≈ 100 eV), Q = incompleta raccolta di cariche, D = contributo creazione coppie.

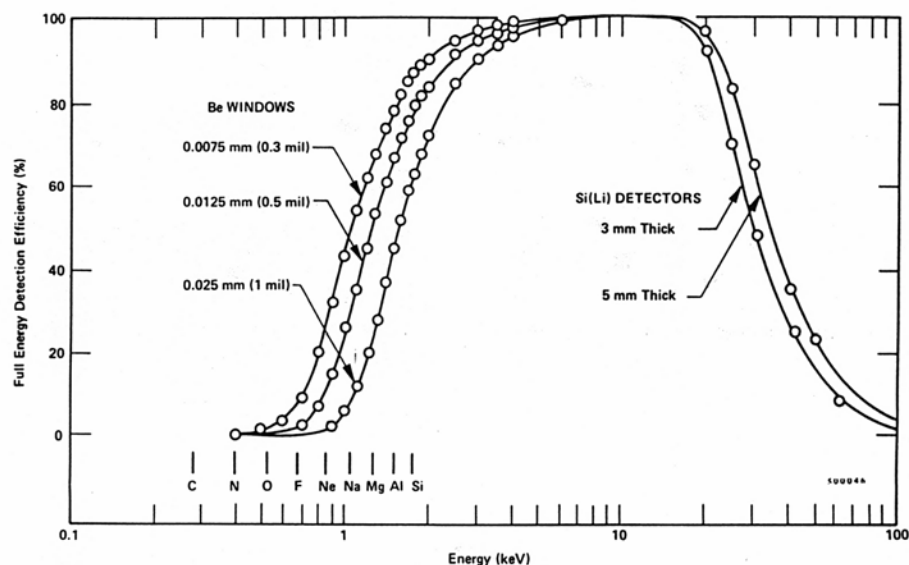
Si osservi che vale anche: $D^2 = 2.35^2 F \varepsilon E$

con ε = energia necessaria per creare una coppia buca-elettrone (3.8 eV), E = energia del fotone incidente sul rivelatore, F = fattore di Fano (pari a circa 0.1 - 0.15 per Si) che corregge per la deviazione dalla distribuzione teorica (distribuzione di Poisson).

L'efficienza di rivelazione è un parametro che esprime la capacità del rivelatore di rivelare tutte le radiazioni incidenti, essa è definita come:

$$\varepsilon_{\%} = \frac{\text{numero di fotoni rivelati}}{\text{numero di fotoni incidenti}}$$

In un rivelatore Si(Li) ha l'andamento mostrato in figura:



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.

Come si nota, l'efficienza di rivelazione di un Si(Li) è circa il 100 % nella maggior parte del range energetico di interesse per la fluorescenza X. La limitazione alle basse energie è dovuta sia allo spessore dello strato morto e del contatto di Au del rivelatore sia allo spessore della finestra di Be di cui è dotato. In commercio esistono rivelatori con finestre di Be sottili; per es. finestre di spessore pari a 8 μm assorbono circa al 50 % fotoni da 1 KeV e circa all'80 % fotoni con $E < 0.8 \text{ KeV}$.

La bassa efficienza alle alte energie è invece determinata dallo spessore attivo del rivelatore (tipicamente dell'ordine di 3-5 mm).

Un importante parametro del sistema di rivelazione è il minimo livello di rivelabilità (MDL), che definisce il numero minimo di conteggi che deve avere un picco affinché sia riconoscibile come tale e non come fluttuazione dei conteggi di fondo.

Uno dei criteri più semplici e più diffusi è il seguente:

$$MDL = N_{picco} > 3 \sqrt{N_{fondo}}$$

Un miglioramento dei minimi livelli si ha migliorando la statistica di conteggio e dunque allungando i tempi di misura.

Un problema è invece la presenza di fondo, soprattutto se si è in presenza di picchi caratteristici ineliminabili poiché dovuti al sistema (per es. dovuti alla camera di irraggiamento).

Sperimentalmente, e' dunque indispensabile effettuare più determinazioni dello spettro di fondo nelle stesse condizioni in cui si opera con i campioni da analizzare e un'attenta valutazione del contributo del fondo operando un fitting dello spettro con opportune funzioni analitiche.

L'analisi qualitativa e quantitativa

Una volta acquisito lo spettro di fluorescenza (se possibile in vuoto, per ridurre al minimo l'eventuale assorbimento di fotoni X a bassa energia da parte dell'aria) si può effettuare

all'identificazione dei picchi presenti (analisi qualitativa) e alla valutazione delle concentrazioni degli elementi presenti (analisi quantitativa).

L'analisi qualitativa viene attualmente condotta con l'ausilio di speciali pacchetti software (per es. Axil dell'IAEA) che operano una deconvoluzione dei picchi nello spettro e un'interpolazione del fondo utilizzando adeguate funzioni analitiche. Questo semplifica il riconoscimento dei picchi caratteristici nei casi in cui, ad esempio, si ha la sovrapposizione di due o più righe appartenenti ad elementi diversi.

Come criterio generale, si può considerare che per accertare la presenza di un certo elemento si deve identificare la presenza della sua emissione K_α e della corrispondenza riga K_β (si ricordi che vale $E_{K\beta} > E_{K\alpha}$ e $I_{K\beta} < I_{K\alpha}$). Il riconoscimento della presenza di un elemento attraverso l'identificazione di una sola riga di emissione è spesso fuorviante, soprattutto per lo spettrometrista inesperto. Ovviamente, la stessa procedura va attuata per l'identificazione di un elemento attraverso le sue righe di emissione L: la supposta presenza di una riga L_α deve significare che anche le righe L_β e L_γ sono presenti.

L'analisi quantitativa è semplificata nel caso di campioni sottili (ad es. campioni di particolato atmosferico raccolto su membrana). Come regola generale si considerano campioni sottili quelli per cui è verificata la relazione seguente:

$$m \text{ (g/cm}^2\text{)} = \frac{0.1}{\mu_m \text{ (cm}^2\text{/g)}}$$

m = spessore massivo del campione

μ_m = coefficiente massivo medio del campione.

Nel caso di campioni sottili è lecito trascurare gli effetti di matrice ed eventuali fluorescenze secondarie o terziarie e l'espressione generale di fluorescenza primaria si riduce alla seguente:

$$P_i = \rho h C_i \cdot \frac{q E_i}{\sin \psi_i} \cdot \int_{\lambda_0}^{\lambda_{abs,i}} \mu_{i,\lambda} I_\lambda d\lambda$$

dove:

ρ = densità campione

h = spessore del campione

C_i = concentrazione relativa dell'elemento i nel campione

I_λ = intensità del fascio primario eccitante

ψ_1, ψ_2 = angoli di incidenza ed emergenza del fascio dallo spessore considerato

$$q = \text{fattore geometrico} = \frac{\sin \psi_1}{\sin \psi_2} \cdot \frac{d\Omega}{4\pi}$$

$$E_i = \frac{r_{k-1}}{r_k} \cdot \omega_{k\alpha} \cdot g_{k\alpha}$$

$$\frac{r_{k-1}}{r_k} = \text{probabilità di emissione di una riga } K$$

$\mu_{i,\lambda}$ = coeff. di assorbimento massivo dell'elemento i alla lunghezza d'onda λ

$\omega_{K\alpha}$ = probabilità di emissione di una riga K_α rispetto a una riga K_β

$g_{K\alpha}$ = probabilità di uscita della K_α dallo spessore considerato

Ponendo:

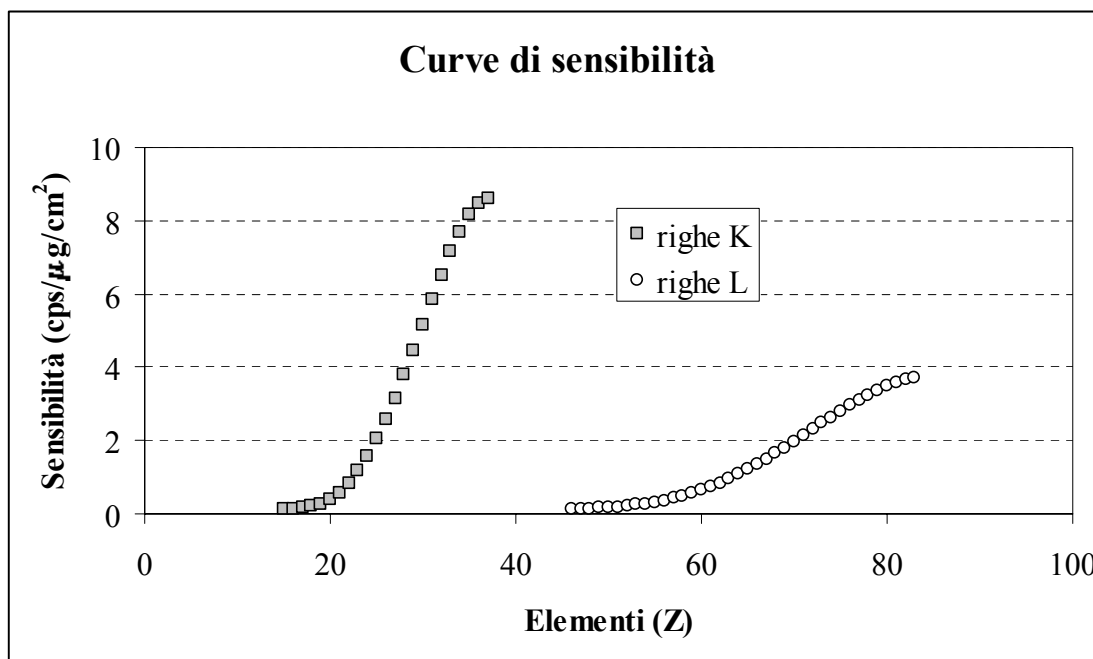
$$\rho h C_i = m_i \quad \text{e} \quad \frac{q E_i}{\sin \psi_i} \cdot \int_{\lambda_0}^{\lambda_{abs,i}} \mu_{i,\lambda} I_\lambda d\lambda = G_i$$

si ottiene semplicemente: $\mathbf{P}_i = \mathbf{m}_i \cdot \mathbf{G}_i$, cioè l'intensità di fluorescenza primaria è direttamente proporzionale alla concentrazione dell'elemento "i" nel campione in analisi. G_i è un fattore che dipende solo dalle condizioni sperimentali e dall'elemento "i" considerato e m_i rappresenta la massa dell'elemento "i" fluorescente per unità di area del campione.

L'analisi quantitativa nel caso di campioni si effettua generalmente per comparazione con standard contenenti elementi a concentrazione nota e certificata, costituiti da matrici analoghe a quelle dei campioni da analizzare.

Avendo a disposizione un buon numero di standard è possibile effettuare una curva di taratura (curva di sensibilità) in cui ogni elemento sarà caratterizzato da un valore dato da:

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



Si ricorda a questo proposito che è l'area di un picco, piuttosto che la sua altezza, a dare una misura dell'intensità di una riga caratteristica poichè in uno spettrometro a dispersione di energia la risoluzione varia con l'energia.

La curva ha un andamento monotono in funzione di Z ed è dunque interpolabile con una funzione opportuna, che permette di ricavare i valori di sensibilità anche per elementi di cui non si ha lo standard.

Nota la sensibilità, è possibile determinare la concentrazione dell'elemento "i" nel campione di particolato atmosferico:

$$C_i \left(\frac{\text{ng}}{\text{m}^3} \right) = \frac{\text{Area picco "i"} - \text{Area fondo in "i"}}{\text{tempo} \cdot S_i \cdot V^*} \cdot A^*$$

dove:

S_i = sensibilità elemento "i"

V^* = volume aspirato nel campionamento normalizzato alle condizioni standard

A^* = area del filtro occupata dal deposito (per es. di particolato)

La concentrazione relativa è data da:

$$C_i \text{ (ppm)} = \frac{C_i \left(\frac{\text{ng}}{\text{m}^3} \right)}{\text{PM} \left(\frac{\text{ng}}{\text{m}^3} \right)} \cdot 10^6$$

PM = concentrazione in massa del particolato

ppm = parti per milione = $\mu\text{g/g}$.

Testi consigliati per approfondimenti:

- Jenkins R.: "An introduction to X-ray spectrometry", Heyden & Son Ltd., 1974.
- Woldseth R.: "All you ever wanted to know about X-ray Energy Spectrometry", Kevex Corp., 1973.
- Knoll G.F.: "Radiation Detection and Measurement", John Wiley & Sons, 1989.

- Tertian R., Claisse F.: "*Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis*", Heyden & Son Ltd., 1982.
- *Handbook of X-ray spectrometry. Methods and Techniques*, edited by R.E. Van Grieken and A.A. Markowicz. Marcel Dekker Inc., 1993.