



*Università degli studi dell'Insubria*

Dipartimento di Scienza e Alta Tecnologia

Laboratorio di Fisica IV

## **Esperimenti di XRF**

*Mozzanica Martina, Quaini Alessandro, Savorgnano Sofia*

Docente

Prof.ssa Michela PREST

Data

23 giugno 2020

# **Contents**

<b>1</b>	<b>Introduzione</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Calibrazione del rivelatore</b>	<b>7</b>
<b>3</b>	<b>Fascio riflesso dal tubo</b>	<b>10</b>
<b>4</b>	<b>Misure XRF</b>	<b>12</b>
<b>5</b>	<b>Conclusioni</b>	<b>28</b>

# 1 Introduzione

La storia della spettroscopia a raggi X nasce nel periodo tra il 1895 e il 1913 grazie a W. K. Roentgen, C. G. Barkla, i Bragg (padre e figlio) e H. G. J. Moseley. Le ricerche correlate alla spettroscopia a raggi X rivestirono talmente tanta importanza che nel periodo tra il 1914 e il 1924 metà dei premi Nobel furono assegnati proprio in quest'ambito. Roentgen scoprì i raggi X nel 1895 e vinse il Nobel nel 1901 e solo qualche anno dopo Barkla (che vinse il Nobel nel 1917) notò per primo che i raggi X possono essere caratteristici della sostanza che li emette: tra il 1906 e il 1908 compì una serie di esperimenti per dimostrare che sostanze diverse emettono raggi X secondari con diversa capacità penetrativa all'interno dell'Al, capacità che Barkla identificò chiamando i raggi rispettivamente raggi K ed L. Nello stesso periodo, i Bragg (Nobel nel 1915), lavorando con lo scattering di raggi X su cristalli, si accorsero che il pattern caratteristico che appariva (e che noi oggi sappiamo essere una figura di diffrazione) dipendeva apparentemente solo dagli anodi usati per produrre i raggi X e non dal cristallo. L'interpretazione finale venne raggiunta grazie al lavoro di Moseley che assieme a Bragg riuscì a conciliare la natura corpuscolare dei raggi X con la loro capacità di interferire. Nello stesso periodo, i raggi K permisero anche di incasellare gli elementi nella tavola periodica di Mendeleev secondo la carica nucleare  $Z$  (è di questo periodo la famosa formula di Moseley secondo cui la frequenza dei raggi K è proporzionale a  $(Z - 1)^2$  e grazie alle tecniche sperimentali da lui sviluppate vennero classificate in questi anni le terre rare).

La spettroscopia XRF (X-ray Fluorescence) è ampiamente usata per l'analisi elementale quantitativa e qualitativa di campioni ambientali, geologici, biologici, industriali. È non distruttiva, capace di identificare contemporaneamente più elementi, veloce e "cost-effective". Una delle applicazioni più diffuse della spettroscopia XRF è quella biologica. Infatti è possibile ricavare informazioni sullo stato di salute di un paziente analizzando l'immagine XRF prodotta, senza irraggiare il paziente con una dose non necessaria. Un'altra importante applicazione è quella legale. Tramite l'XRF è possibile studiare tracce di impronte digitali lasciate sulla scena del crimine, anche su superfici dalle quali è impossibile asportare l'impronta. Infine anche l'archeologia può sfruttare la tecnica di XRF per lo studio di reperti antichi con i quali ovviamente non si possono fare studi chimici, in quanto andrebbero distrutti.

La fig. 1 mostra il principio di funzionamento della tecnica. Un fotone incidente su un atomo, eccita uno degli elettroni dei shell interni. Nella fase di diseccitazione, uno degli elettroni dei shell più esterni riempie la lacuna lasciata dall'elettrone eccitato emettendo la differenza in energia tra i livelli sottoforma di un raggio X, detto raggio X caratteristico. L'energia del raggio X permette l'identificazione dell'elemento mentre la misura dell'intensità rivela la quantità di elemento presente

in quel campione.

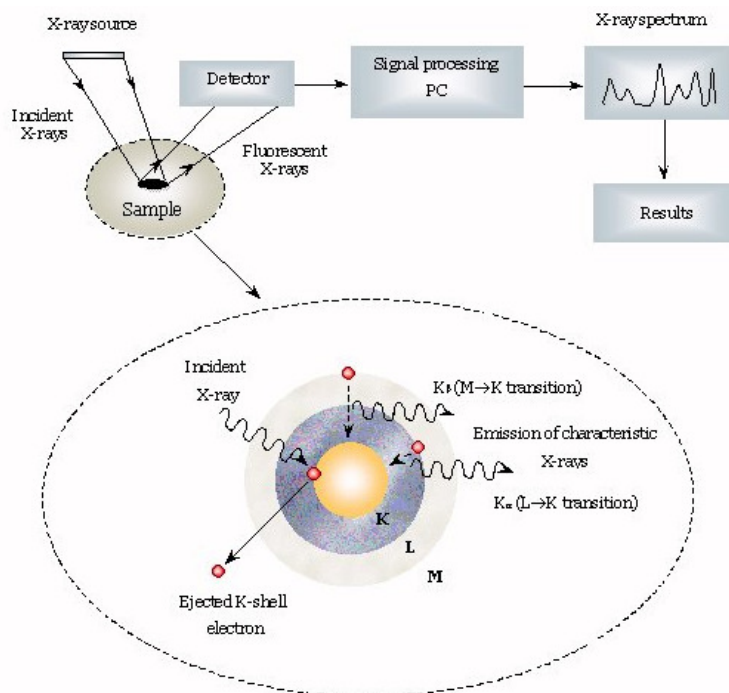


Figure 1: Principio di funzionamento dell'XRF.

Nel caso di questa esperienza, la sorgente per effettuare l'XRF consiste di un tubo a raggi X (Leybold, fig. 2), con anodo in molibdeno, end point massimo di energia a 35 keV e massima corrente di output di 1 mA. Lo spettro in uscita da un anodo in Mo è rappresentato in fig. 3 e presenta, sopra lo spettro di bremsstrahlung, due righe caratteristiche, a 17.6 keV e a 19.7 keV.

Il rivelatore utilizzato in questa esperienza è un Si pin diode della Amptek (XR-100CR) spesso 1 mm e di area 7 mm<sup>2</sup>; il sistema della Amptek comprende sia l'alimentazione del rivelatore che la catena di amplificazione (preamplificatore + shaper). Il resto della catena consiste fondamentalmente di un'ADC peak sensing a 12 bit (CAEN V785) il cui gate viene generato da un discriminatore e da una timing unit NIM.

L'esperienza consiste delle seguenti fasi:

- calibrazione del rivelatore tramite la sorgente di <sup>57</sup>Co posizionata di fronte al diodo; i picchi interessanti di questa sorgente nel range di energia coperto dal detector sono quelli a 6.4, 7.06 e 14.41 keV.
- verifica della calibrazione con una sorgente di Am esposta.

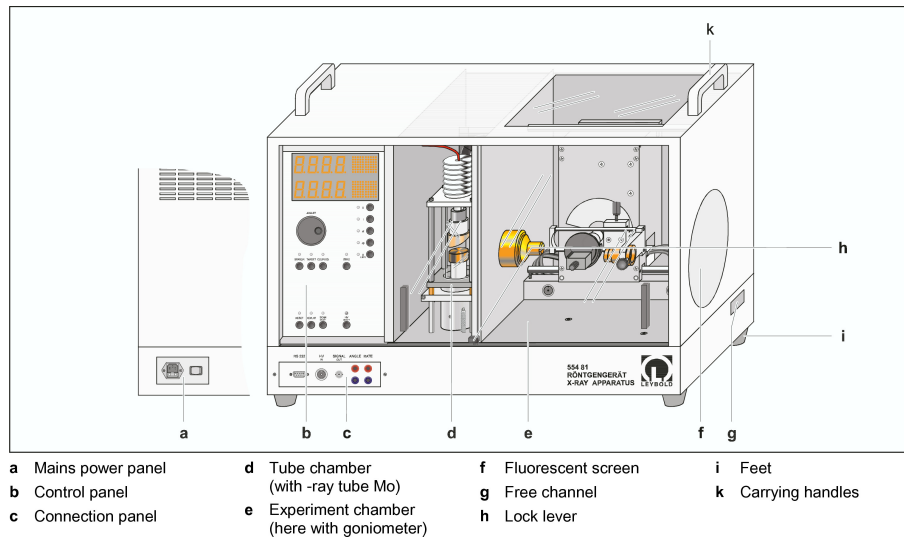


Figure 2: Tubo a raggi X usato per le misure di XRF.

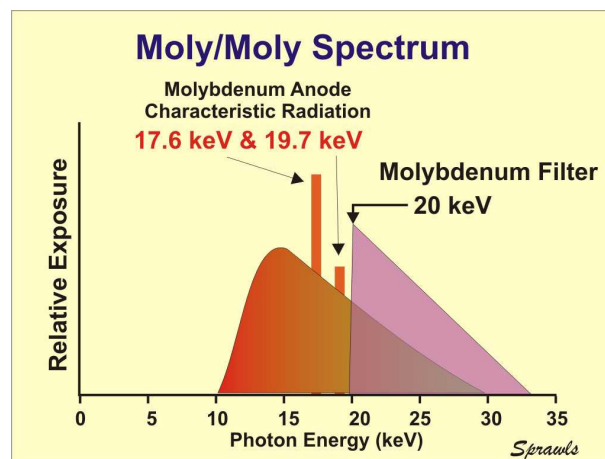


Figure 3: Spettro in uscita da un anodo di molibdeno.

- misura dello spettro emesso dal tubo facendolo incidere direttamente sul rivelatore, controllando che il counting rate non superi il kHz (il controllo dell'intensità del fascio avviene tramite la regolazione della corrente di uscita); misura della variazione dello spettro interponendo diversi materiali sul fascio diretto (ad es., plexiglass, alluminio, piombo).
- una volta posizionato il rivelatore in modalità XRF, presa dati con diversi campioni e analisi dei picchi identificando gli elementi.

## 2 Calibrazione del rivelatore

Il rivelatore è stato calibrato utilizzando la sorgente di  $^{57}\text{Co}$  e ponendola di fronte al diodo dopo aver tolto il tappo che protegge la finestra di Be. I tre picchi di calibrazione hanno permesso di trovare la retta di conversione ADC-keV e di calcolare la risoluzione energetica del diodo al silicio.

La bontà della calibrazione è stata verificata tramite una sorgente di Am esposta e direttamente con il fascio del tubo che avendo un anodo di molibdeno dovrebbe presentare due picchi caratteristici a 17.6 e 19.7 keV.

Si mostra in figura 4 il fit dei picchi della sorgente di  $^{57}\text{Co}$ , con la stima dei valori medi riportati in legenda.

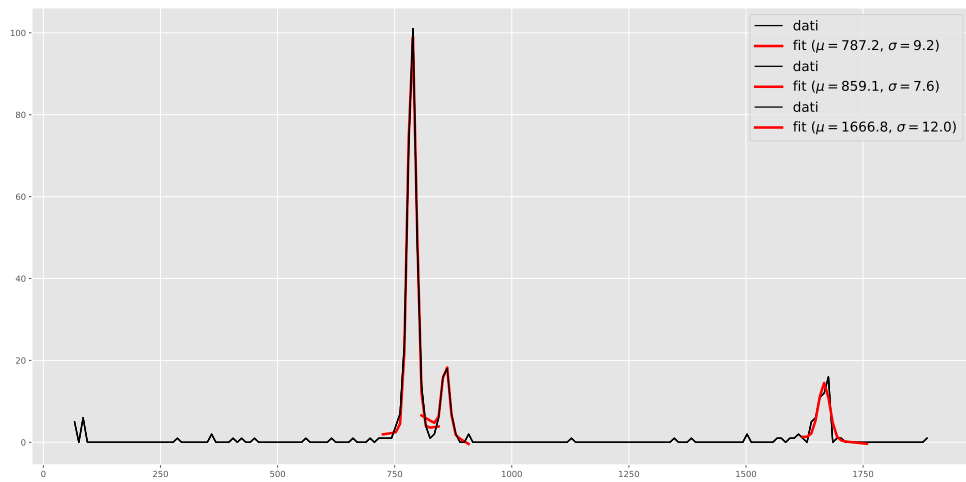


Figure 4: Fit dei picchi caratteristici della sorgente di  $^{57}\text{Co}$ .

A questo punto si traccia un grafico dei valori dei picchi in ADC rispetto ai valori teorici dei picchi in keV, che sono, per la sorgente in analisi, 6.40, 7.06 e 14.41 keV. Si esegue un fit lineare stimando i parametri della retta  $m$  e  $q$ . Quanto ottenuto è mostrato in figura 5.

I parametri di calibrazione ottenuti sono

$$y = (109.85 \pm 0.07) x + (83.9 \pm 0.7) \quad (1)$$

Per verificare che la calibrazione del rivelatore sia corretta, si ripete la medesima analisi con una sorgente di Americio e si stimano nuovamente i parametri di calibrazione. Si mostra in figura 6 il fit dello spettro della sorgente di Americio, con i picchi caratteristici.

Nuovamente si effettua un grafico dei valori dei picchi stimati dal fit in ADC verso i valori teorici dello spettro, che sono 2.12, 9.71, 11.44, 13.94, 16.84, 17.68,

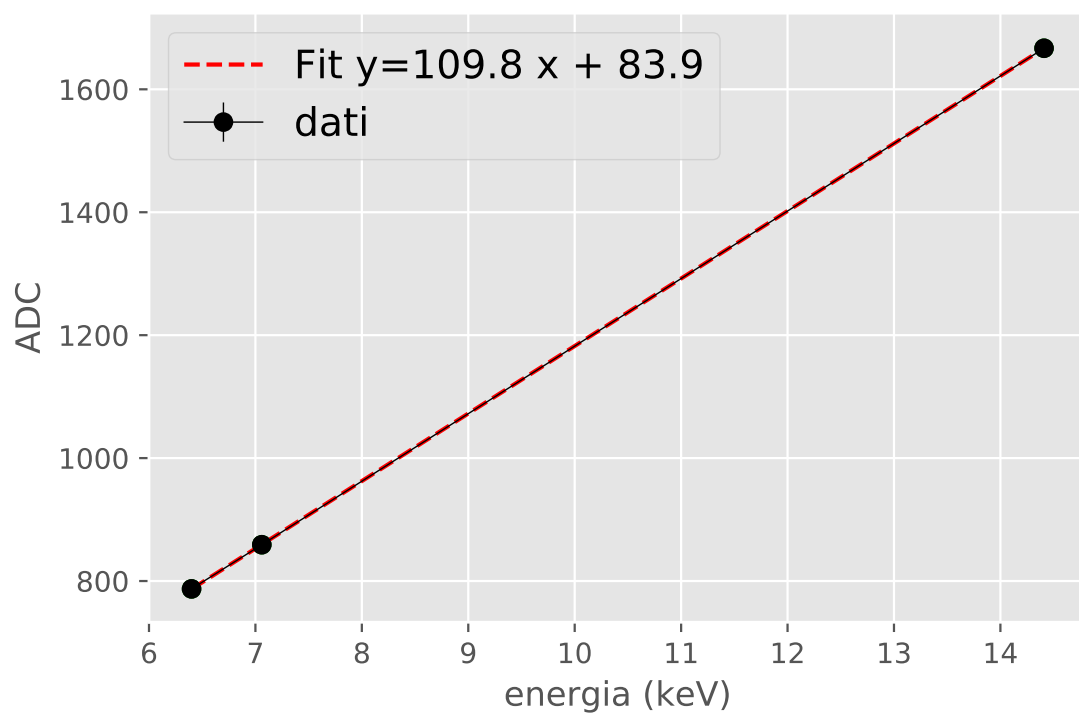


Figure 5: Retta di calibrazione ottenuta con i picchi del  $^{57}\text{Co}$ .

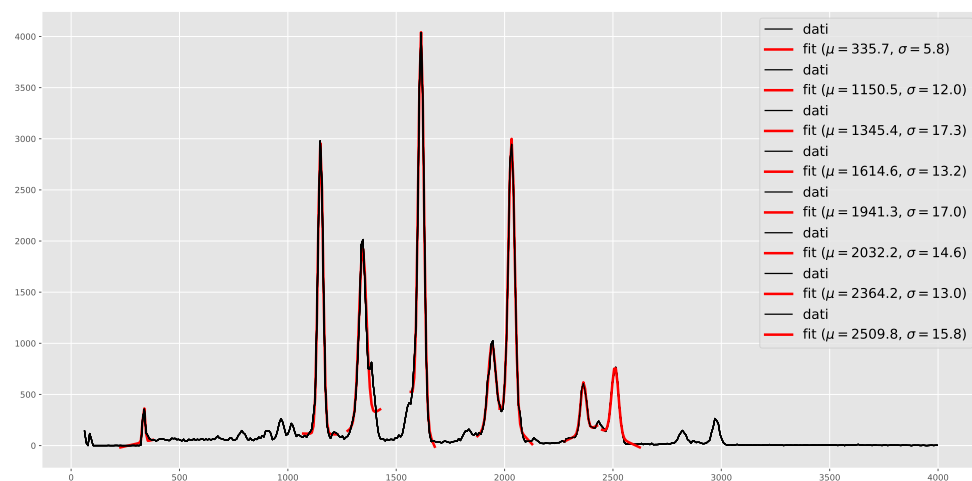


Figure 6: Fit dei picchi caratteristici della sorgente di Americio.



20.78, 22.06 keV. Si esegue quindi il fit lineare e si stimano i parametri della retta  $m$  e  $q$ . Quanto ottenuto è mostrato in figura 7.

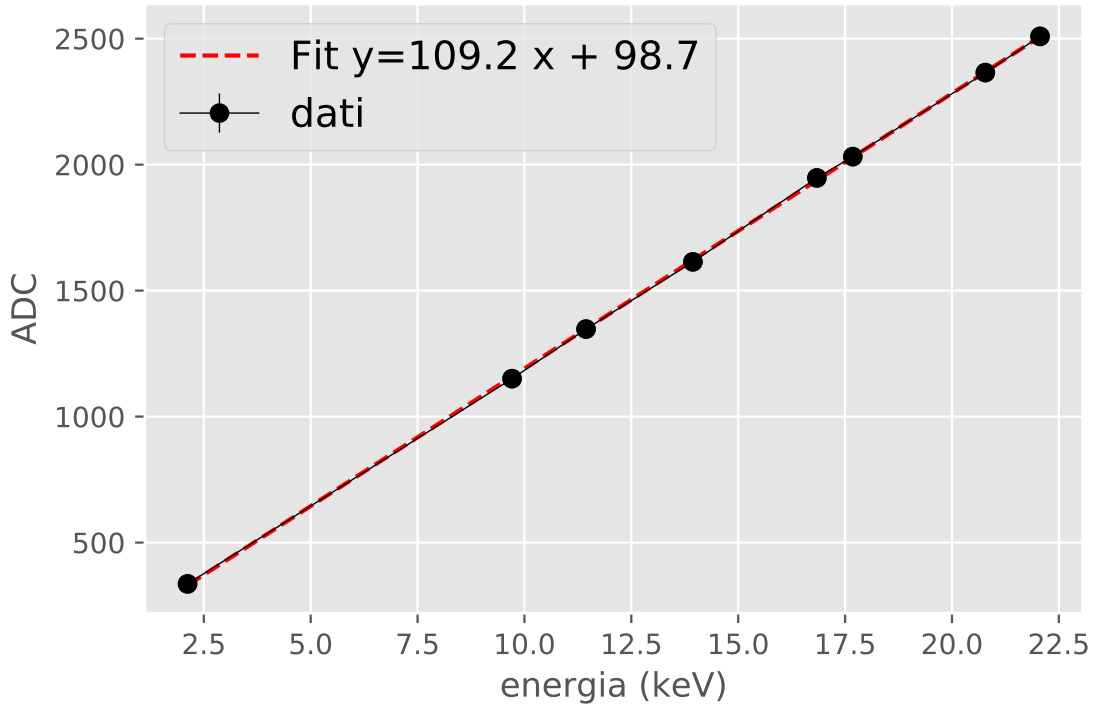


Figure 7: Retta di calibrazione ottenuta con i picchi dell'Americio.

I parametri di calibrazione ottenuti sono

$$y = (109.2 \pm 0.3) x + (98.7 \pm 6) \quad (2)$$

Si può a questo punto constatare che la calibrazione sia buona, infatti il valore del coefficiente angolare  $m$  si discosta rispetto a quello ottenuto per il Cobalto di  $1 \sigma$ , mentre il valore dell'intercetta  $q$  si discosta di  $2.5 \sigma$ .

Per ridefinire in unità di keV i dati per effettuare le successive misure, si sono scelti come parametri di calibrazione le medie tra quelli ottenuti per il Cobalto e per l'Americio, ovvero  $m = 109.5$  e  $q = 91.5$ . I nuovi dati in keV sono quindi ridefiniti secondo la relazione:

$$d_{keV} = \frac{d_{ADC} - q}{m} \quad (3)$$

### 3 Fascio riflesso dal tubo

Sono stati misurati i fasci riflessi di raggi X da un campione di polietilene posizionato in fondo al tubo, e i fasci riflessi dal tubo stesso, senza posizionare al suo interno alcun oggetto.

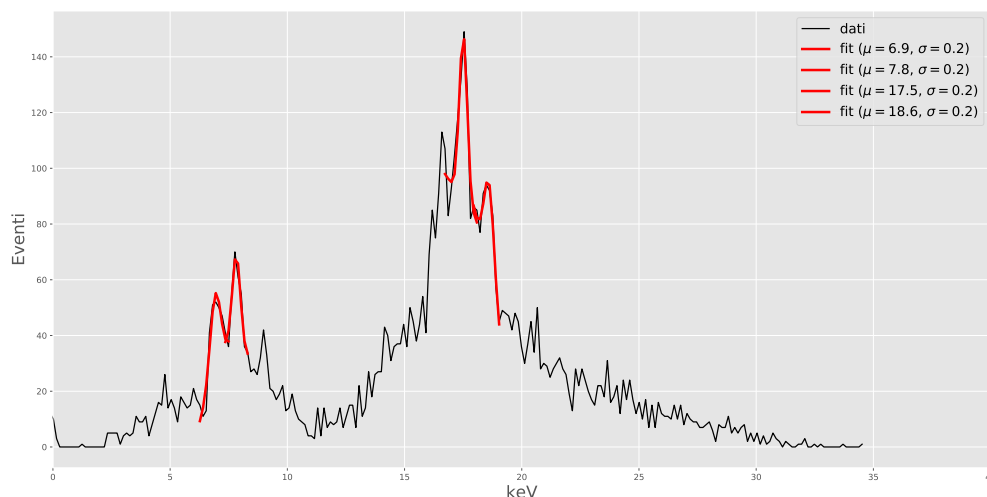


Figure 8: Picchi fascio riflesso nel tubo.

Elemento	picco trovato (keV)	picco teorico (keV)
Gadolinio	$6.8 \pm 0.3$	6.71
Gadolinio	$7.8 \pm 0.2$	7.78
Molibdeno	$17.5 \pm 0.1$	17.47
Molibdeno	$18.5 \pm 0.1$	19.60

Table 1: Confronto tra picco stimato e picco teorico per il fascio riflesso dal fondo.

Elemento	picco trovato (keV)	picco teorico (keV)
Molibdeno	$16.4 \pm 0.1$	17.37
Molibdeno	$17.4 \pm 0.2$	19.60

Table 2: Confronto tra picco stimato e picco teorico per il polietilene.

Si nota in tabella 2 i picchi si discostano notevolmente dai valori attesi, questa perdita di energia è causata dallo scattering Compton. Osservando invece i picchi

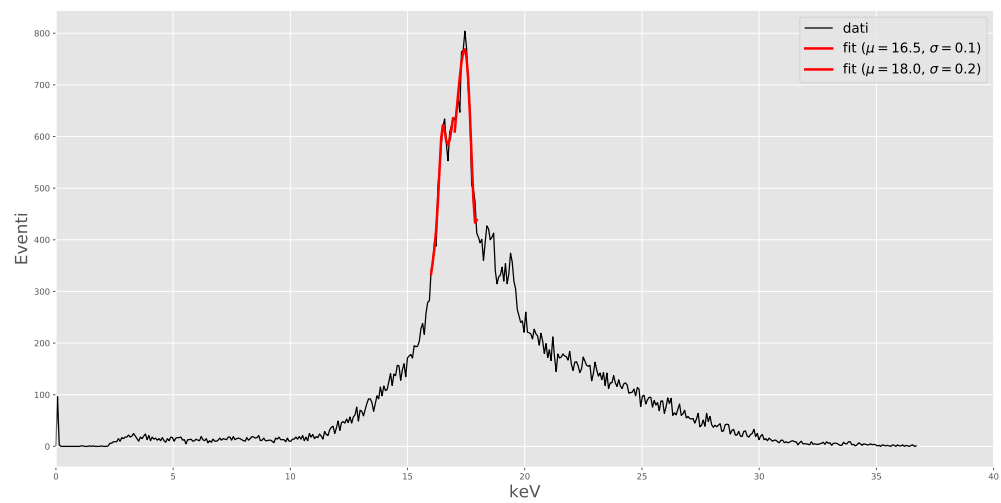


Figure 9: Polietilene.

dei fasci riflessi dallo schermo fluorescente posizionato in fondo al tubo a raggi X, si trovano due picchi relativi al Gadolinio, elemento contenuto nello schermo.

## 4 Misure XRF

Sono stati studiati diversi oggetti, anche comuni, per rilevarne la composizione chimica. Gli oggetti sono stati sottoposti a XRF e se ne studia lo spettro, individuando i picchi caratteristici e trovandone la corrispondenza teorica tabulata.

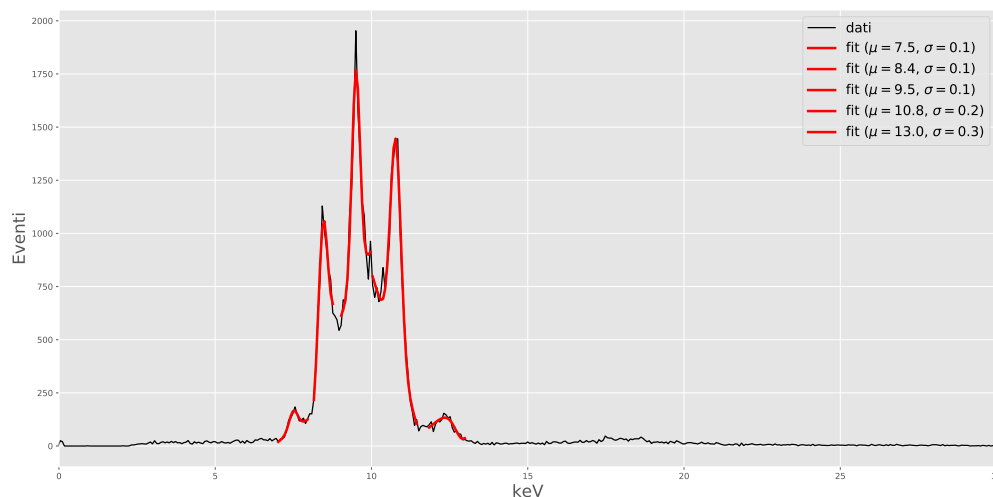


Figure 10: Blocco di tungsteno.

Elemento	picco trovato (keV)	picco teorico (keV)
Nichel	$7.5 \pm 0.1$	7.47
Tungsteno	$8.5 \pm 0.1$	8.39
Tungsteno	$9.5 \pm 0.1$	9.67

Table 3: Confronto tra picco stimato e picco teorico per gli elementi presumibilmente contenuti in un blocco di tungsteno.

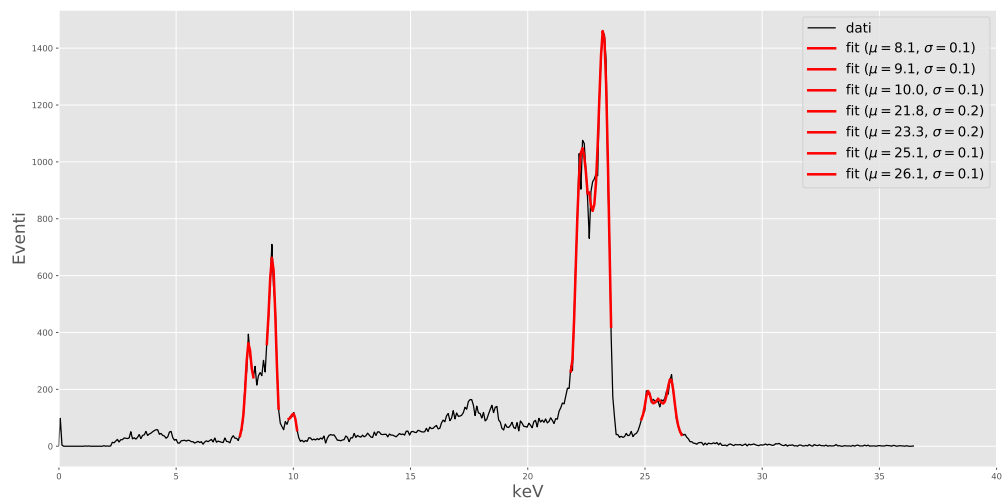


Figure 11: Franco svizzero.

Elemento	picco trovato (keV)	picco teorico (keV)
Rame	$8.1 \pm 0.1$	8.04
Rame	$9.1 \pm 0.1$	8.90
Argento	$21.7 \pm 0.3$	21.99
Argento	$25.1 \pm 0.1$	24.94

Table 4: Confronto tra picco stimato e picco teorico per gli elementi presumibilmente contenuti in un franco svizzero.

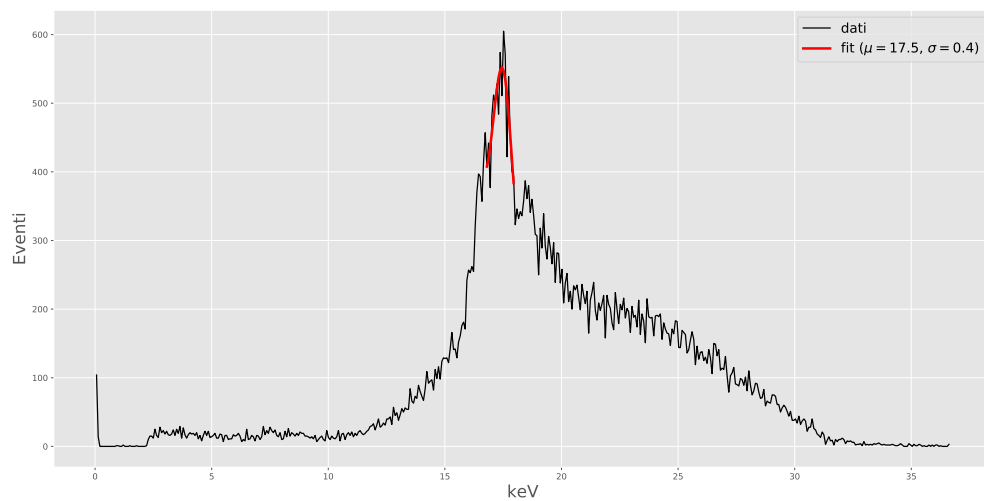


Figure 12: Sasso.

Elemento	picco trovato (keV)
Fascio primario	$17.5 \pm 0.4$

Table 5: Riflessione del fascio primario attraverso un sasso.

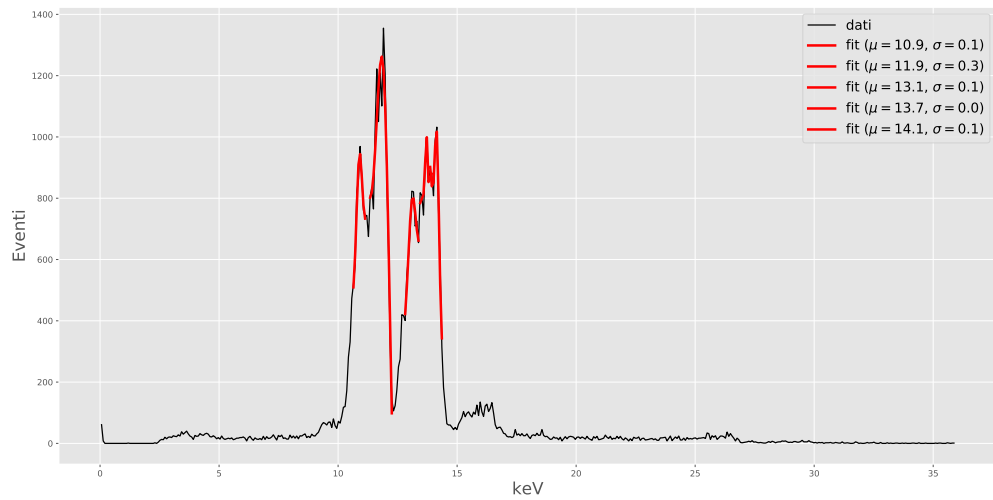


Figure 13: Lega eutettica.

Elemento	picco trovato (keV)	picco teorico (keV)
Bismuto+Piombo	$11.6 \pm 0.5$	10.73 e 10.55
Bismuto+Piombo	$13.1 \pm 0.2$	13.02 e 12.62

Table 6: Confronto tra picco stimato e picco teorico per gli elementi presumibilmente contenuti in un campione di lega eutettica. I picchi del bismuto e del piombo sono molto vicini, quindi si sommano.

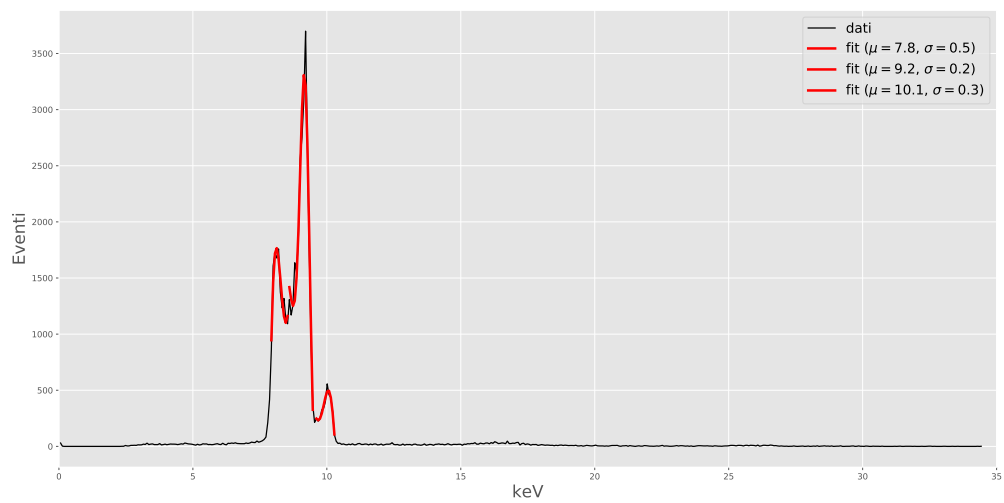


Figure 14: Piatto.

Elemento	picco trovato (keV)	picco teorico (keV)
Rame	$8.0 \pm 0.3$	8.02

Table 7: Confronto tra picco stimato e picco teorico per gli elementi presumibilmente contenuti in un piatto.



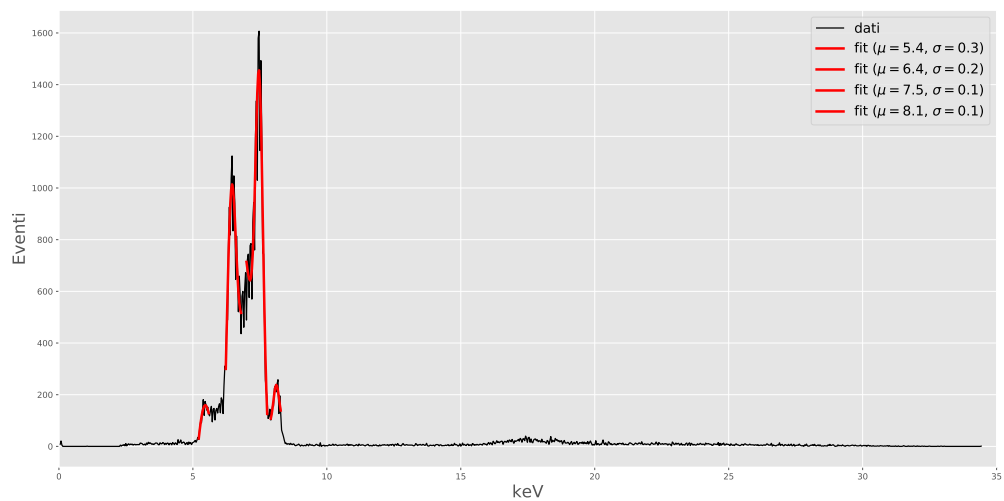


Figure 15: Lama coltellino svizzero.

Elemento	picco trovato (keV)	picco teorico (keV)
Cromo	$5.4 \pm 0.1$	5.40
Ferro	$6.4 \pm 0.2$	6.40

Table 8: Confronto tra picco stimato e picco teorico per gli elementi presumibilmente contenuti nella lama di un coltellino svizzero.

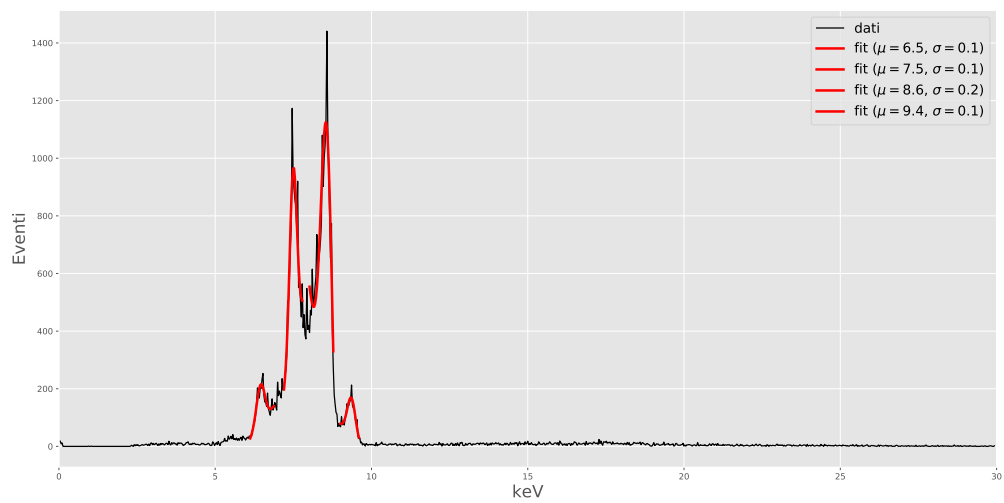


Figure 16: Chiave inglese.

Elemento	picco trovato (keV)	picco teorico (keV)
Ferro	$6.5 \pm 0.1$	6.40
Nichel	$7.5 \pm 0.1$	7.47

Table 9: Confronto tra picco stimato e picco teorico per gli elementi presumibilmente contenuti in una chiave inglese.

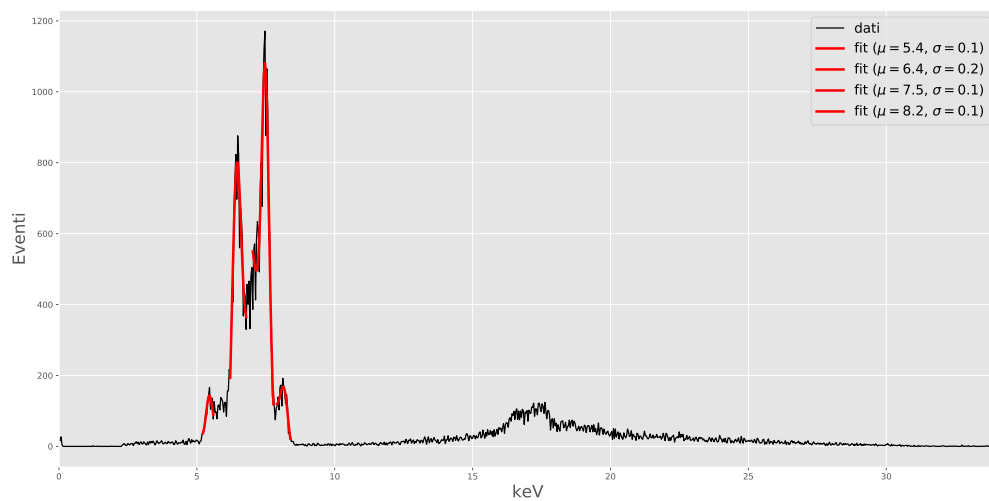


Figure 17: Coltello da cucina.

Elemento	picco trovato (keV)	picco teorico (keV)
Cromo	$5.9 \pm 0.6$	5.94
Ferro	$6.4 \pm 0.1$	6.40
Nichel	$7.5 \pm 0.1$	7.47

Table 10: Confronto tra picco stimato e picco teorico per gli elementi presumibilmente contenuti in un coltello da cucina.

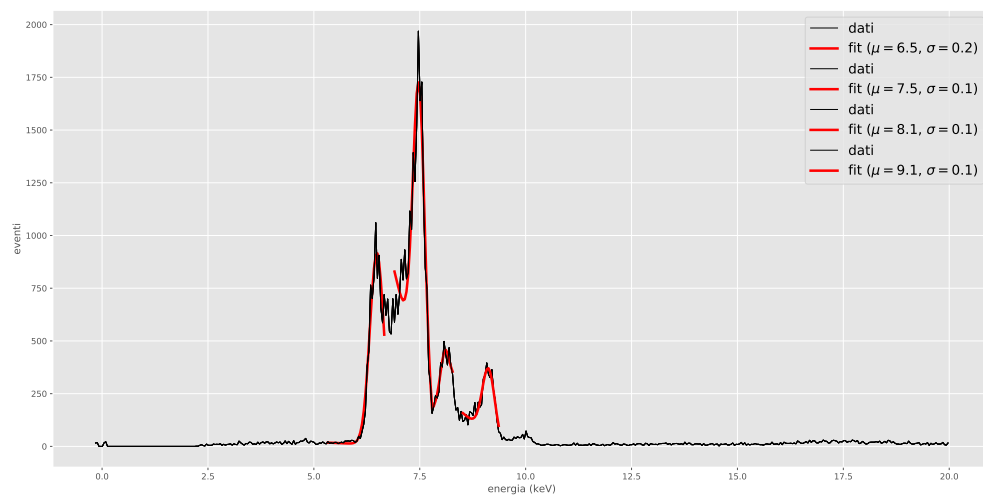


Figure 18: Moneta romana.

Elemento	picco trovato (keV)	picco teorico (keV)
Ferro	$6.5 \pm 0.2$	6.40
Nichel	$7.5 \pm 0.1$	7.49
Rame	$8.1 \pm 0.1$	8.05

Table 11: Confronto tra picco stimato e picco teorico per gli elementi presumibilmente contenuti nella moneta romana.

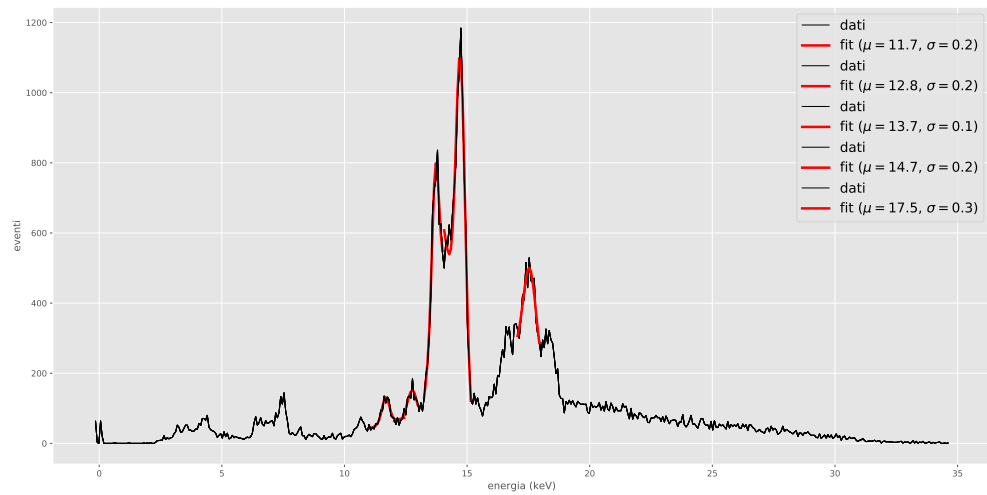


Figure 19: Uranite.

Elemento	picco trovato (keV)	picco teorico (keV)
Piombo	$11.7 \pm 0.2$	12.61
Piombo	$12.8 \pm 0.2$	12.62
Uranio	$13.7 \pm 0.1$	13.44

Table 12: Confronto tra picco stimato e picco teorico per gli elementi presumibilmente contenuti nell'Uranite.

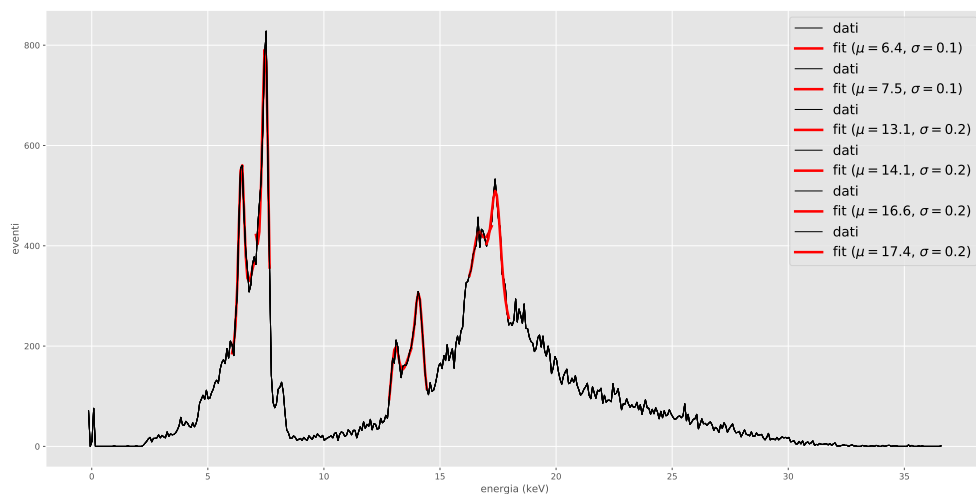


Figure 20: Torio.

Elemento	picco trovato (keV)	picco teorico (keV)
Ferro	$6.4 \pm 0.1$	6.39
Torio	$13.1 \pm 0.2$	12.80
Torio	$16.6 \pm 0.2$	16.20

Table 13: Confronto tra picco stimato e picco teorico per gli elementi presumibilmente contenuti in un campione di Torio.

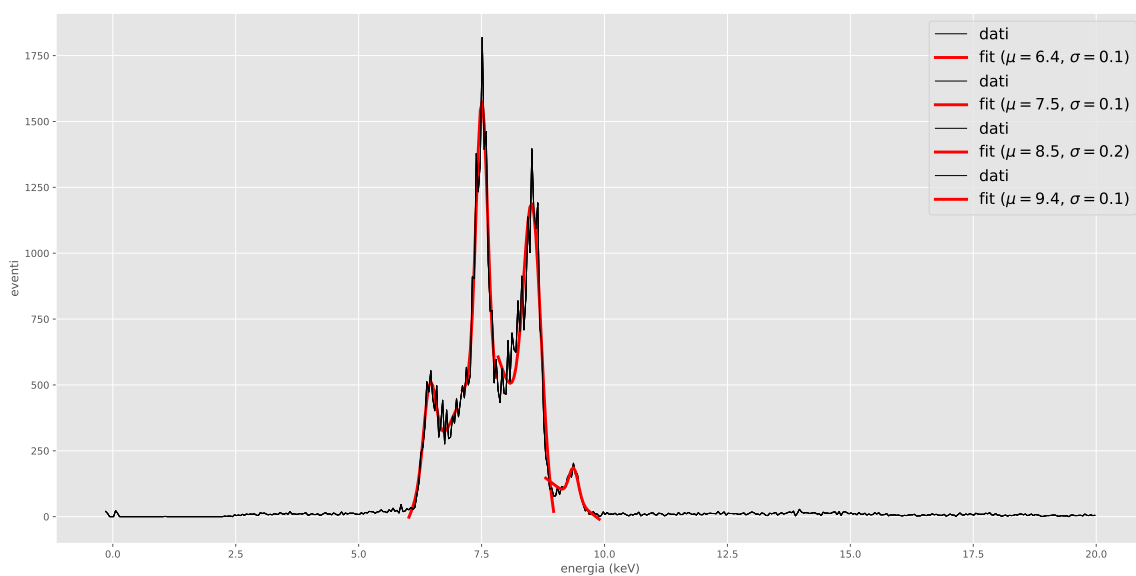


Figure 21: Pinze.

Elemento	picco trovato (keV)	picco teorico (keV)
Ferro	$6.4 \pm 0.1$	6.40
Nichel	$7.5 \pm 0.1$	7.49

Table 14: Confronto tra picco stimato e picco teorico per gli elementi presumibilmente contenuti in un paio di pinze.

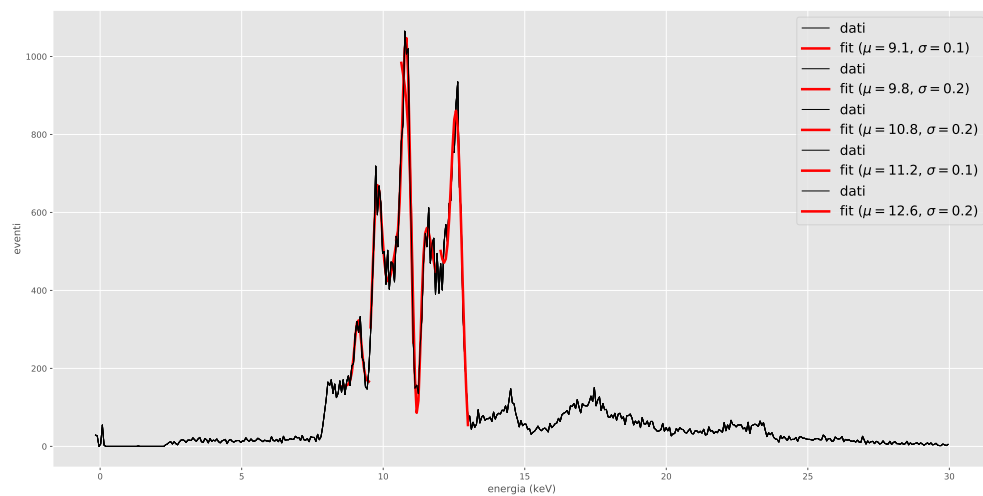


Figure 22: Catenina.

Elemento	picco trovato (keV)	picco teorico (keV)
Oro	$9.8 \pm 0.2$	9.71
Oro	$11.2 \pm 0.1$	11.44

Table 15: Confronto tra picco stimato e picco teorico per gli elementi presumibilmente contenuti in una catenina.



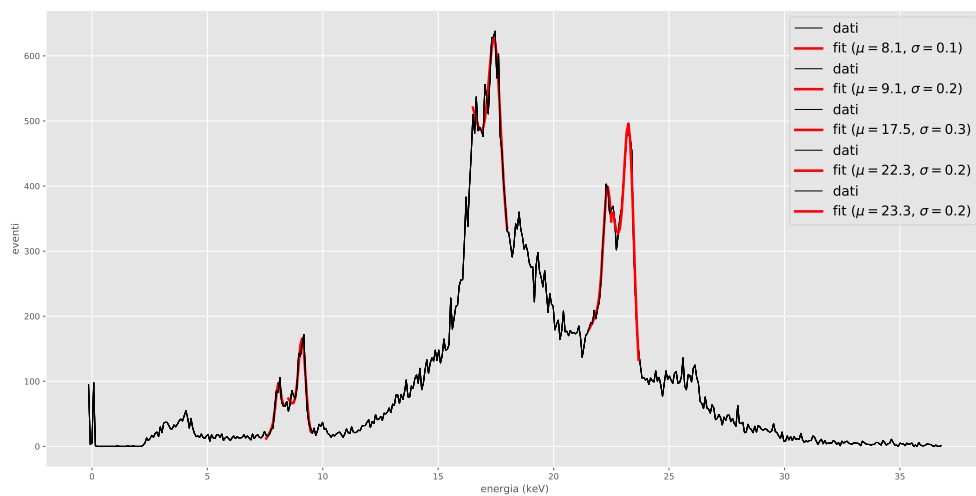


Figure 23: Anello.

Elemento	picco trovato (keV)	picco teorico (keV)
Rame	$8.1 \pm 0.1$	8.05
Zirconio	$17.5 \pm 0.3$	17.65
Argento	$22.3 \pm 0.2$	21.99

Table 16: Confronto tra picco stimato e picco teorico per gli elementi presumibilmente contenuti in un anello.

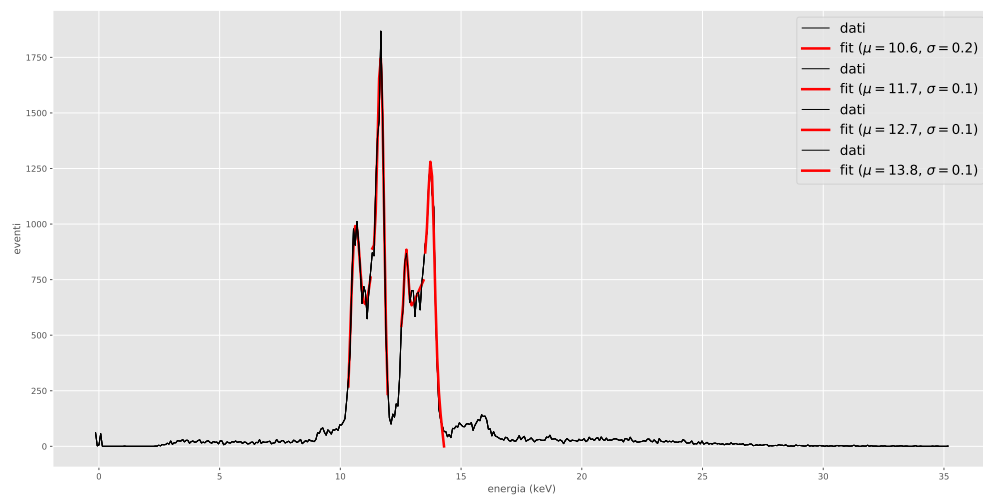


Figure 24: Piombo.

Elemento	picco trovato (keV)	picco teorico (keV)
Piombo	$10.6 \pm 0.2$	10.51
Piombo	$12.7 \pm 0.1$	12.62

Table 17: Confronto tra picco stimato e picco teorico per gli elementi presumibilmente contenuti in un campione di Piombo.

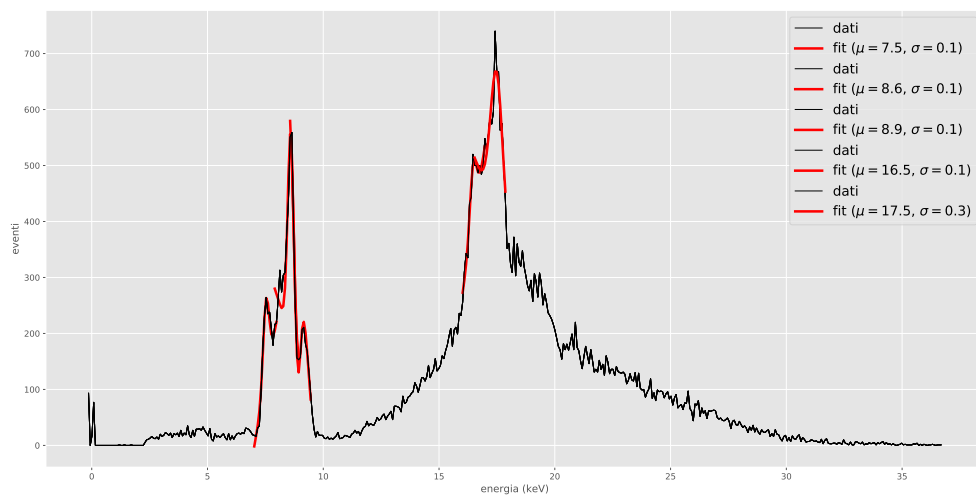


Figure 25: Magnete di Neodimio.

Elemento	picco trovato (keV)	picco teorico (keV)
Nichel	$7.5 \pm 0.1$	7.48
Zirconio	$17.5 \pm 0.3$	17.65

Table 18: Confronto tra picco stimato e picco teorico per gli elementi presumibilmente contenuti in un magnete di Neodimio.

## 5 Conclusioni

Si può chiaramente vedere dai fit realizzati che molti picchi non hanno una corrispondenza con degli elementi chimici nelle tabelle. Questo perché spesso si riscontrano dei cosiddetti picchi "fantasma", ovvero picchi che si presentano nei dati ma non hanno un significato fisico. Ad esempio non ha senso la presenza di picchi caratteristici dell'uranio nell'analisi di un campione di piombo. In altri casi invece non sono affatto presenti elementi che invece ci si aspetterebbe, come nel caso del magnete di neodimio, dove il neodimio sembra non comparire. In realtà è presente un picco molto lieve a 6.6 keV che si vede zoomando molto l'immagine, ma che è molto difficile fittare. Un altro effetto presente è lo scattering del fascio, che sembra talvolta presentare dei picchi molto definiti, ma che non corrispondono a nessun elemento chimico.