

MARCO FRANZINI *

ANALISI CHIMICA DI MINERALI E ROCCE PER SPETTROMETRIA DEI RAGGI X

Premessa

Contrariamente a quanto è uso in relazioni riassuntive di questo tipo, non saranno dati riferimenti bibliografici esaurienti. È motivo di questa scelta non tanto il desiderio di alleggerire l'esposizione quanto l'esistenza di almeno due riviste specifiche: «X-ray spectrometry» e «X-ray Fluorescence spectrometry abstracts», l'esistenza delle quali rende inutile e ripetitivo ogni tentativo di formulare altri elenchi bibliografici.

L'assenza nel titolo della specificazione «di fluorescenza» dopo spettrometria dei raggi X non è accidentale; numerosi dati di interesse nelle Scienze della terra derivano infatti da spettrometria di raggi X non di fluorescenza, anche se questi ultimi sono i raggi più comunemente sottoposti a spettrometria. Non si vuole con questo ampliare troppo l'argomento dato che ci limiteremo ad esaminare le informazioni che si possono ottenere dalla spettrometria dei raggi X (per $\lambda < 20 \text{ \AA}$) emessi da un campione piano di spessore infinito investito dalla radiazione emessa da un tubo a raggi X convenzionale con potenziale di eccitazione inferiore a 100 KV.

Le condizioni sperimentali nelle quali si generano i raggi X che si desiderano analizzare sono così drasticamente limitate secondo lo schema di figura 1. Le caratteristiche intrinseche di tale disposizione sperimentale sono definite come «geometria di riflessione»; le variabili geometriche che definiscono le condizioni sperimentali sono rappresentate dalla porzione della radiazione primaria totale che può raggiungere il campione (divergenza del fascio primario), dalla porzione della radiazione emessa dal campione che può raggiungere gli elementi analizzatori e/o rivelatori dello spettrometro (divergenza del fascio secondario), dall'angolo di deviazione medio fra raggi X che raggiungono e che lasciano il campione.

Lo spettrometro è rappresentato come una casella senza specificazioni perchè è noto che esistono per i raggi X due principali metodologie spettrometriche del tutto differenti convenzionalmente indicate come «a dispersione di lunghezza d'onda» e «a dispersione di energia». Dato che nel seguito non vorremo entrare

* Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università, via S. Maria 53, 56100 Pisa.

nei particolari tecnici delle strumentazioni, in fig. 1 lo spettrometro è lasciato di tipo indefinito.

Di fatto le due diverse metodologie spettrometriche sono in linea di principio adatte alla soluzione pratica di differenti problemi di misura. Per mia mancanza di esperienza diretta di spettrometri a dispersione di energia, i pochi dati sperimentali che citerò in seguito sono derivati integralmente da spettrometri a dispersione di lunghezza d'onda.

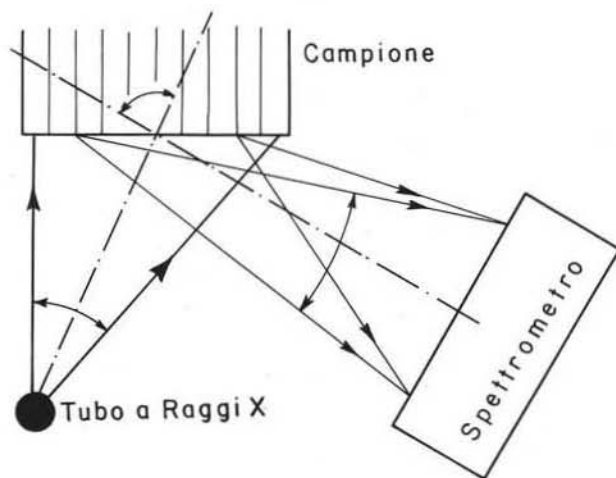


Fig. 1. — Rappresentazione schematica della geometria per riflessione.

Il fascio di raggi X secondari

Definite, almeno per grandi linee, le condizioni sperimentali, nel fascio di raggi X che raggiunge lo spettrometro (fascio secondario) si possono distinguere le seguenti componenti:

a) *Radiazione di fluorescenza*

È costituita di una serie discreta di radiazioni le cui lunghezze d'onda e rispettive intensità relative dipendono, in ordine di importanza decrescente, dalla composizione chimica del campione, dall'anticatodo del tubo a raggi X, dallo stato di aggregazione del campione e dalle condizioni di eccitazione del tubo.

b) *Radiazione diffusa incoerente o Compton*

È costituita di una serie continua di radiazioni le cui lunghezze d'onda «copiano», di poco spostate verso energie minori in funzione anche della geometria dell'esperimento, quelle proprie del fascio primario con intensità che dipendono principalmente dalla composizione chimica del campione e dalle condizioni di eccitazione e dall'anticatodo del tubo a raggi X.

c) *Radiazione diffusa coerente o Rayleigh*

È costituita di una serie continua di radiazioni di lunghezze d'onda uguali a quelle del fascio primario e di intensità relative che dipendono dalla composizione chimica del campione, dal suo stato di aggregazione, dall'anticatodo e dalle condizioni di eccitazione del tubo a raggi X.

d) *Radiazione di fondo*

In senso stretto generata nel campione da fotoelettroni ed elettroni Auger e, fuori dal campione, dall'interazione con i materiali a basso numero atomico (prevalentemente aria e finestre a vuoto) incontrati dai fasci primario e secondario nel loro cammino. Per evidenti motivi di comodo, anche se propriamente non facente parte del fascio secondario, è opportuno considerare, insieme a questa radiazione di fondo, ogni disturbo proprio dello spettrometro o dovuto a radiazioni estranee che in ultima analisi vengono ad essere interpretate, dallo spettrometro stesso, come radiazione propria del fascio secondario e quindi a sovrapporsi ad una sua corretta analisi.

L'analisi delle diverse componenti del fascio di radiazione secondaria è in linea di principio in grado di fornire informazioni sulle seguenti caratteristiche del campione:

- composizione chimica qualitativa e quantitativa con eccezione degli elementi più leggeri del F (radiazione di fluorescenza);
- informazioni sulla struttura elettronica degli elementi presenti nel campione cioè sul loro stato di ossidazione e/o sul tipo di legame chimico (radiazione di fluorescenza);
- determinazione del coefficiente di assorbimento di massa per lunghezze d'onda di valore determinato (radiazione diffusa Compton);
- informazioni sul coefficiente di assorbimento di massa per qualsiasi valore di λ (radiazione diffusa Rayleigh).

Questo sommario elenco mette in evidenza che le informazioni più rilevanti sono trasportate dalla radiazione di fluorescenza e che certamente il maggior numero di applicazioni della spettrometria dei raggi X, nel senso limitativo precedentemente enunciato, riguardano il campo dell'analitica chimica: come conseguenza sta entrando nell'uso comune il termine spettrochimica che tuttavia può generare spiacevoli confusioni.

Spettrometria dei raggi X di fluorescenza (intensità)

I processi fisici coinvolti nella generazione dei raggi X di fluorescenza sono tutti ben noti e quindi è possibile, in linea di principio, scrivere un'espressione che definisca le intensità relative delle singole radiazioni di fluorescenza alla superficie del campione.

All'atto pratico si incontrano tuttavia alcune difficoltà per chiarire le quali è

- opportuno schematizzare gli effetti più importanti (fig. 2), assumendo per ora, come limitazione del problema, che il campione sia costituito di una sola fase:
- assorbimento del fascio primario che penetra all'interno del campione (1);
 - assorbimento fotoelettrico della radiazione primaria da parte di un atomo (2);
 - emissione di una radiazione di fluorescenza con una « resa », indicata usualmente con w_K (w_L ecc.), caratteristica di ogni specie atomica (3);
 - emissione di fotoelettroni ed elettroni Auger in grado di generare, oltre una radiazione continua, radiazioni caratteristiche di elementi più leggeri e/o di livelli elettronici meno energetici (4);
 - effetti, cosiddetti di rinforzo, legati alla generazione all'interno del campione da parte di radiazioni di fluorescenza di altre radiazioni di fluorescenza di maggiore lunghezza d'onda (5);
 - assorbimento del fascio di fluorescenza emergente (6).

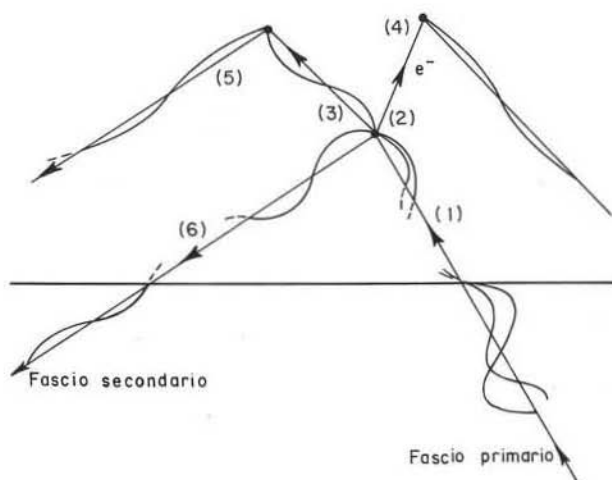


Fig. 2. — Rappresentazione schematica dei più importanti fenomeni che condizionano la radiazione di fluorescenza.

La combinazione di questi processi porta a scrivere espressioni più o meno complesse non solo in base a quanto è stata approfondita l'analisi, il che evidentemente non è un fattore oggettivo, ma soprattutto in base alle condizioni sperimentali considerate.

Nella situazione sperimentale tipica dell'analitica in fluorescenza X di campioni di rocce, una espressione possibile per l'intensità della radiazione di fluorescenza all'ingresso dello spettrometro è data in Tab. 1 (non sono considerati gli effetti dovuti ai fotoelettroni ed agli elettroni Auger, nè sono considerati effetti di rinforzo di ordine superiore a 1). In tale espressione compaiono sia quantità fisiche il valore delle quali non è noto con sufficiente approssimazione (ad es. distribuzione delle intensità in funzione della lunghezza d'onda nella radiazione primaria, valore della resa di fluorescenza, rapporti fra le intensità delle diverse righe di uno stesso

elemento), sia espressioni matematiche non solubili analiticamente (ad es. l'integrale che descrive gli effetti di rinforzo).

Questo stato di cose è particolarmente deludente. Mentre infatti la teoria consente di ipotizzare le metodologie basate sulla fluorescenza di raggi X, applicate a campioni monofase, come metodologie analitiche assolute, si constata che di fatto queste tecniche restano confinate nella categoria dei metodi di confronto con tutte le difficoltà e le incertezze che questo comporta.

Sul piano pratico le metodologie per ricavare informazioni chimiche attendi-

TABELLA 1

Formule relative all'intensità della radiazione di fluorescenza

$$(1) \quad I_i^F = I_i^P + I_i^R$$

$$I_i^P = k \omega_i c_i \int_{\lambda_0}^{\lambda_K} \{ \tau_i(\lambda) I_0(\lambda) / (A_{1\mu}(\lambda_i) + A_{2\mu}(\lambda)) \} d\lambda$$

$$I_i^R = (k \omega_i c_i / 2) \sum_{j=1}^N \sum_{l=1}^M \{ \tau_i(\lambda_j) \omega_j c_j P_l \int_{\lambda_0}^{\lambda_K} F \}$$

dove:

$$F = \int_{x=0}^{\infty} \int_{R=0}^x \int_{Y=-1}^1 B(\lambda, x, R, Y) + \int_{x=0}^{\infty} \int_{R=x}^{\infty} \int_{Y=-x/R}^1 B(\lambda, x, R, Y)$$

$$B = \tau_j(\lambda) I_0(\lambda) e^{-(A_{1\mu}(\lambda) x + A_{1\mu}(\lambda_i)(x+Ry) + \mu(\lambda_i) R)} d\lambda dx dR dy$$

$$(2) \quad I_i^F = c_i / \sum_j k_{i,j} c_j \quad j = 1, N$$

$$(3) \quad |c_i = I_i^F \sum_j k_{i,j} c_j| \quad i = 1, N \quad j = 1, N$$

bili da misure spettrometriche della radiazione X di fluorescenza appartengono a due distinte categorie ormai ben note e classiche. Primo, in ordine di tempo, il metodo basato sul confronto fra campioni di composizioni simili: metodo che può essere esteso, sia pure accettando alcune penalizzazioni, ad ampi intervalli di composizione preparando i campioni per fusione con notevole diluizione ed eventuale aggiunta di un forte assorbitore.

Secondo in ordine di tempo, ma certamente più importante oggi, il metodo basato sulla correzione matematica degli «effetti di matrice»: metodo applicabile, con risultati generalmente soddisfacenti, ad intervalli di composizione estremamente ampi.

Per campioni di composizione chimica relativamente semplice (tipicamente leghe metalliche ternarie) la tendenza è quella di utilizzare le espressioni (1) date

in Tab. 1, o loro parziali semplificazioni. Su questa base sono stati ottenuti da parecchi ricercatori risultati di accuratezza molto spinta, probabilmente non ottenibile con alcun altro metodo analitico.

Per campioni di composizione chimica complessa, quali sono ad es. le rocce, i diversi modelli matematici, proposti per l'interpretazione delle misure di fluorescenza X e la loro trasformazione in dati chimici sono invece riconducibili tutti, con opportune manipolazioni, ad espressioni semplici che, a meno di una costante additiva, sono del tipo della (2) data nella parte bassa della Tab. 1.

Le due scelte citate rappresentano esempi dei limiti estremi entro i quali si possono muovere i diversi sistemi di calcolo utilizzati nelle applicazioni analitiche della spettrometria dei raggi X di fluorescenza. La prima espressione è rappresentativa di metodi cosiddetti « assoluti », metodi che in linea di principio richiedono un solo standard di riferimento con l'unica funzione di tarare i parametri dello spettrometro; la seconda espressione è rappresentativa di metodi più empirici che richiedono invece un notevole numero di standards di riferimento per valutare sperimentalmente i valori dei coefficienti k .

Nelle scienze della terra le espressioni del tipo (2) sono di gran lunga le più utilizzate e su queste quindi fermeremo maggiormente l'attenzione.

Da un punto di vista fisico, un'espressione del tipo (2) significa assumere che il rapporto fra la concentrazione di un elemento e la relativa intensità delle sue radiazioni di fluorescenza è una funzione lineare delle concentrazioni di tutti gli elementi presenti nel campione ed anche che i diversi fattori fisici che determinano il valore di tale rapporto sono approssimabili con funzioni che godono della proprietà di essere sommabili rispetto alle concentrazioni dei singoli elementi. Mentre è relativamente facile vedere come questa approssimazione sia applicabile alla componente I^P dell'espressione (1), per la componente I^R ci si deve affidare a misure sperimentali che dimostrano come il rinforzo sia assimilabile, entro limiti di errore più che soddisfacenti per le applicazioni analitiche, a coefficienti di assorbimento di massa negativi.

È opportuno sottolineare il fatto che le espressioni più generali sono significative se applicate a campioni omogenei.

I campioni di rocce sottoposti ad analisi per spettrometria dei raggi X sono quasi sempre eterogenei; l'esperienza mostra come i coefficienti k sperimentali siano, almeno in parte, capaci di compensare gli effetti dovuti alla disomogeneità fra i singoli granuli costituenti il campione.

Accettata la validità dell'espressione (2), ammesso di disporre di uno spettrometro automatico in grado di raccogliere dati con una certa velocità e di un modesto calcolatore, parrebbe che il problema dell'analitica chimica in fluorescenza X sia definitivamente risolto (almeno nei limiti di attendibilità garantiti dall'analisi matematica prescelta). Per analizzare campioni contenenti N elementi, tutti di numero atomico uguale o superiore al fluoro, sembrerebbe sufficiente disporre di M standards ($M \geq N$), contenenti gli N elementi in quantità nota, per poter calcolare gli N^2 coefficienti k che entrano nell'espressione (2).

Gli spettrometri più moderni, dotati di calcolatore in linea, hanno normalmente un software in grado di eseguire automaticamente la misura degli standards, il calcolo dei coefficienti k e quindi l'analisi degli ignoti. Non sempre tuttavia questi metodi forniscono risultati soddisfacenti. Il calcolo dei coefficienti k dal sistema di equazioni definito dalla (3) non è infatti numericamente molto immediato. I coefficienti k rappresentano delle approssimazioni ad una serie di fenomeni fisici abbastanza differenti e pertanto per calcolarne dei valori soddisfacenti è necessario disporre di un numero di standards notevolmente superiore ad N . Il sistema definito dalla (3) diventa un sistema rettangolare la cui soluzione più ovvia si ottiene con metodi di minimi quadrati. Nel caso che gli standards usati siano rappresentati, come è usuale, soltanto da rocce, le concentrazioni che compaiono come termini noti nelle equazioni (3) non sono normalmente tra loro indipendenti, pertanto la matrice risolutiva del sistema è mal definita; i coefficienti k assumono in questi casi valori abbastanza casuali capaci di fornire valori ricalcolati soddisfacenti per gli standards utilizzati in taratura ma del tutto inutilizzabili per l'analisi di un ignoto.

I modi più classici per ovviare a questo inconveniente sono quelli di usare standards variabili in un campo di composizioni il più ampio possibile, di usare come standards anche elementi puri in modo da fissare a priori i valori dei coefficienti di tipo $k_{1,1}$, di calcolare dei coefficienti teorici che vengono poi affinati sulla base dei dati sperimentali, ecc..

Sul piano pratico è consigliabile utilizzare una serie di coefficienti presi dalla letteratura opportunamente rimessi in scala sulla base della misura di un certo numero di standards internazionali. È infatti provato che una determinata serie di coefficienti k è sufficientemente indipendente dalle condizioni sperimentali nelle quali sono state eseguite le misure.

L'espressione (2) mette in evidenza che l'intensità di una riga di fluorescenza non è legata alla concentrazione assoluta dell'elemento che genera la radiazione ma ai rapporti fra la concentrazione dell'elemento analizzato e quelle di tutti gli elementi presenti nel campione. La spettrometria dei raggi X di fluorescenza consente quindi di misurare rapporti di concentrazione fra coppie di elementi e non concentrazioni assolute di singoli elementi.

Dato che il modo tradizionale di esprimere i dati analitici chimici relativi ad un determinato campione è quello di darne le concentrazioni (percentuali) assolute, è evidente che l'espressione (2) dovrà essere accompagnata dalla condizione limite

$$\sum_i c_i = 100.$$

Questa condizione pone alcuni severi limiti all'applicazione di metodi matematici di correzione: questi potranno essere applicati soltanto ove sia accertato in via preliminare che in un dato campione sono state misurate le intensità di almeno una riga di fluorescenza per tutti gli elementi presenti nel campione.

Per campioni contenenti soltanto elementi di numero atomico uguale o superiore a quello del fluoro questa limitazione non è significativa sul piano concet-

TABELLA 2
Valori di CaO misurati in 46 standard internazionali

Intervallo di composizione della classe (%)	Numero dei campioni	Valore medio (%) (lett.)	Valore medio (%) (XRF)	Diff. media assoluta	%
0 - 1	14	.37	.35	.06	15.79
.5 - 2.5	13	1.47	1.46	.05	3.56
2 - 7	11	3.93	3.85	.10	2.66
5 - 14	11	8.64	8.43	.22	2.54
30 - 50	7	42.13	42.13	.26	.62

TABELLA 3
Dati rappresentativi di 148 misure su trenta standards internazionali

	CLASSE	N	MEDIA	DS	DSP
ELEMENTO Na ₂ O	0.0 - 1.00	18	0.24	0.02	8.67
	1.00 - 5.00	122	3.46	0.06	1.87
	4.00 - 10.00	37	5.31	0.09	1.61
ELEMENTO MgO	0.0 - 1.00	60	0.43	0.02	5.61
	1.00 - 5.00	47	1.69	0.12	6.94
	5.00 - 20.00	35	9.38	0.15	1.64
	10.00 - 100.00	25	25.05	0.23	0.93
ELEMENTO Al ₂ O ₃	0.0 - 2.00	9	0.79	0.10	13.13
	1.00 - 5.00	7	2.48	0.06	2.40
	4.00 - 15.00	92	12.56	0.12	0.96
	10.00 - 30.00	130	14.57	0.12	0.83
	20.00 - 100.00	9	32.10	0.11	0.35
ELEMENTO SiO ₂	0.0 - 10.00	6	5.30	0.05	0.91
	10.00 - 100.00	148	61.14	0.13	0.21
ELEMENTO K ₂ O	0.0 - 1.00	32	0.15	0.01	5.21
	1.00 - 5.00	100	3.43	0.03	0.92
	3.00 - 10.00	87	4.66	0.04	0.88
ELEMENTO CaO	0.0 - 1.00	34	0.62	0.03	4.19
	1.00 - 3.00	57	2.07	0.04	1.85
	3.00 - 15.00	60	8.93	0.08	0.90
	15.00 - 100.00	3	51.21	0.33	0.64
ELEMENTO TiO ₂	0.10 - 0.50	66	0.28	0.00	1.70
	0.50 - 100.00	60	1.58	0.03	1.62
ELEMENTO MnO	0.0 - 0.10	80	0.05	0.01	15.93
	0.10 - 0.50	69	0.20	0.01	3.67
	0.50 - 100.00	5	0.77	0.01	0.92
ELEMENTO Fe ₂ O ₃ T	0.0 - 2.00	22	1.38	0.09	6.84
	2.00 - 5.00	54	2.75	0.04	1.61
	4.00 - 15.00	84	8.80	0.06	0.71
	10.00 - 100.00	29	12.30	0.07	0.53

tuale dato che l'analitica di fluorescenza X, nel suo aspetto qualitativo, permette di identificare tutti gli elementi presenti nel campione.

Per campioni contenenti elementi più leggeri del fluoro invece le correzioni matematiche potranno essere applicate soltanto dopo che la concentrazione degli elementi più leggeri sia stata determinata con metodi diversi.

È opportuno sottolineare due aspetti. La perdita alla calcinazione, corretta nei modi usuali, può essere interpretata tutta come H₂O anche in presenza di notevoli quantità di CO₂.

La quantità di ossigeno è usualmente valutata esprimendo tutti gli elementi come ossidi. Per ottenere risultati analitici corretti deve quindi essere nota la va-

TABELLA 4

Condizioni analitiche utilizzate presso l'Istituto di Mineralogia di Pisa

Campioni : PASTICCHE DI POLVERI

Condizioni limitative : ASSENZA DI Li, Be, B, N, F

Dati richiesti : P.C. , FeO

Coefficienti : 110 PER ELEMENTI MAGGIORI , 11 PER

OGNI ELEMENTO MINORE

ANALIZZABILI TUTTI I CAMPIONI PER I QUALI I SEGUENTI ELEMENTI		SOMMINO A PIU' DI 98% E SIANO COMPRESI NEGLI INTERVALLI DATI	
Na ₂ O	0 - 15	MgO	0 - 100
P ₂ O ₅	0 - 3	K ₂ O	0 - 20
MnO	0 - 3	Fe ₂ O ₃	0 - 30
		Al ₂ O ₃	0 - 100
		CaO	0 - 56
		SiO ₂	0 - 100
		TiO ₂	0 - 100

ELEMENTI MINORI ANALIZZABILI

(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
Sc	0.6 0.4	V	1.0 0.5	Cr	1.0 0.5
Co	0.6 0.4	Ni	0.6 0.4	Cu	1.0 0.6
Zn	1.3 0.6	Ga	1.5 0.7	As	1.0 0.3
Rb	0.9 0.4	Sr	0.9 0.4	Y	0.9 0.4
Zr	0.8 0.4	Nb	0.7 0.3	Sn	1.0 0.5
Sb	1.1 0.7	Cs	1.0 0.5	Ba	3.0 1.3
La	2.0 0.9	Ce	3.0 1.5	Pr	2.0 1.0
Nd	2.0 1.0	Sm	2.0 1.2	Gd	3.0 1.2
Dy	3.0 2.0	Hf	5.0 2.0	Pb	2.0 0.9
Th	2.0 0.8	U	2.0 0.8		

(1) LIMITE DI RIVELABILITA'

(2) RIPRODUCIBILITA' AL LIVELLO DI CONCENTRAZIONE DI 10 ppm

lenza dei singoli elementi; normalmente è sufficiente la determinazione degli stati di ossidazione del solo Fe ma in generale questi devono essere noti per tutti gli elementi presenti in quantità abbastanza alte.

I singoli elementi possono essere presenti nel campione in quantità tali da determinarne il comportamento complessivo ai raggi X (elementi maggiori, concentrazioni espresse come ossidi superiori a 0,5 %) o viceversa dal fornire contributi trascurabili, nei limiti delle approssimazioni sottintese nell'espressione (2) (elementi minori, concentrazioni espresse come ossidi inferiori a 0,5 %).

Per gli elementi minori le correzioni di matrice possono essere applicate ancora nella forma (2) estendendo la sommatoria ai soli elementi maggiori. In linea di principio quindi la determinazione degli elementi minori è di tipo assoluto purché siano soddisfatte le seguenti condizioni:

- concentrazione espressa come ossido di ogni elemento inferiore a 0,5 %;
- somma delle concentrazioni di tutti i minori inferiori a 2 %;
- concentrazioni degli elementi maggiori espresse come ossidi note.

La valutazione dell'accuratezza dei dati analitici, ottenuti con metodologie in fluorescenza X, da campioni di rocce polverizzate, con correzioni matematiche degli effetti di matrice può essere ottenuta soltanto da un confronto con i dati di letteratura relativi a standards internazionali.

Un aspetto particolare dei metodi di correzione di matrice è rappresentato dalla possibilità di decidere a priori, per ogni singolo elemento, per ampi intervalli di composizione, se deve essere costante la differenza assoluta o quella percentuale fra dati misurati e dati di letteratura. Secondo quella che è la prassi comunemente accettata nella valutazione dell'attendibilità dei dati analitici chimici i valori dei coefficienti dell'equazione (3) vengono aggiustati così da fornire differenze assolute e percentuali le quali rispettivamente aumentano e diminuiscono all'aumentare del tenore dell'elemento considerato.

Come esempio illustrativo si riportano i dati relativi ai valori del CaO misurato in 46 standards internazionali (Tabella 2).

Ai fini della valutazione della riproducibilità dei dati si riportano nelle tabelle seguenti una serie di dati raccolti ed elaborati da M. SARTTA dell'Ist. di Min. e Petr. dell'Univ. di Pisa (Tabella 3).

I dati sono rappresentativi di 148 misure complete di elementi maggiori su circa 30 standards internazionali diversi i quali, nel corso dell'analitica routinaria delle rocce, vengono intercalati ai campioni ignoti con un rapporto mediamente di 1 a 10.

I dati sono stati raccolti nell'arco di due anni con uno spettrometro automatico Philips PW 1450 ed elaborati su di un calcolatore remoto.

È notevole che nel corso dei due anni cui si riferiscono le misure lo spettrometro è stato utilizzato più volte anche per misure e ricerche del tutto indipendenti dall'analitica di routine senza che tuttavia siano risultate necessarie nuove operazioni di taratura.

A conclusione di questa discussione ed a titolo esemplificativo si danno i parametri fondamentali del metodo analitico routinario per rocce utilizzato presso l'Ist. di Min. e Petr. dell'Univ. di Pisa (Tabella 4).

Spettrometria dei raggi X di fluorescenza (lunghezza d'onda)

Nella descrizione precedente si è tacitamente assunto che le righe di fluorescenza caratteristiche delle singole specie atomiche avessero lunghezze d'onda definite e costanti e che definiti e costanti, anche se non noti con precisione, fossero i rapporti di intensità fra le diverse righe emesse da uno stesso elemento.

Questo è vero a stretto rigore per atomi isolati. Per atomi appartenenti a corpi cristallini, od in generale allo stato solido, i livelli energetici sono influenzati dai campi di tutti gli atomi circostanti. Il livello energetico iniziale diventa una banda costituita di tanti sottolivelli quanti sono gli atomi contenuti nel cristallo. L'effetto è poco sensibile per gusci elettronici profondi e/o completi, diventa molto accentuato per gusci periferici incompleti originando una banda abbastanza ampia.

Nei metalli e nei semiconduttori queste bande corrispondono ai livelli di Fermi, nei cristalli ionici alla banda degli elettroni di valenza. A livello di emissione di raggi X da parte di un atomo la conseguenza più importante è che si modificano i profili delle righe di emissione che diventano più larghi e spesso asimmetrici; sul piano sperimentale il fenomeno si registra sostanzialmente come una variazione della lunghezza d'onda di emissione in funzione dello stato di ossidazione e della distribuzione degli altri atomi all'intorno.

I dati di letteratura a questo proposito sono piuttosto scarsi e mettono in evidenza che le variazioni di lunghezza d'onda sono molto modeste, che diminuiscono all'aumentare di Z , che, per la serie K, non è possibile osservarle sperimentalmente per numeri atomici superiori al Ni (Tabella 5).

Una misura di questo effetto, che avrebbe un certo interesse analitico chimico, può essere ottenuta soltanto con spettrometri a doppio cristallo cioè con metodi difficilmente applicabili in campo routinario.

TABELLA 5

Variazioni di lunghezze d'onda per la serie K e per stadi di ossidazione diversi

Elem.	Z	Composti	Riga	λ	$\Delta\lambda \times 10^3$
Al	13	Al - Al ₂ O ₃	K β_1	7.93	28
S	16	Cu ₂ S - BaSO ₄	K α_1	5.35	2.9
Cr	24	Cr - Cr ₂ O ₃	K β_5	2.07	1.6
Fe	26	Fe - Fe ₂ O ₃	K β_5	1.74	0.6

Più vistosi sono gli effetti sulle righe satelliti per le quali, almeno da quanto appare dagli unici dati a mia conoscenza relativi alla coppia K α_3 - α_4 dell'Al, si ha una variazione di lunghezza d'onda ma soprattutto una forte variazione fra le intensità relative. Purtroppo le righe satelliti possono essere emesse solo per eccitazione elettronica e quindi, nelle condizioni sperimentali che ci siamo prefissi di esaminare, solo da fotoelettroni o da elettroni Auger. Con uno spettrometro convenzionale le righe satelliti dell'Al possono essere messe in evidenza con estrema difficoltà e come una sola linea.

Spettrometria della radiazione diffusa incoerente o Compton

Per motivi strumentali è normalmente possibile misurare l'intensità della radiazione Compton soltanto per lunghezze d'onda corrispondenti allo spettro di linee del fascio primario a condizione che queste siano sufficientemente brevi. Geometrie con grande angolo di deviazione fra radiazione incidente ed emergente dal campione facilitano la misura aumentando la differenza di lunghezza d'onda fra radiazioni diffuse coerenti ed incoerenti. Con angoli di deviazione intorno ai 90°

si può, con alcune cautele, misurare la diffusione Compton sino alla riga Cr $k\alpha$.

L'intensità della radiazione diffusa Compton può essere espressa con la relazione (4) della Tab. 6, dove S è un fattore che descrive l'intensità di diffusione Compton per unità di massa del campione, A è una costante strumentale, μ è il coefficiente di assorbimento di massa del campione.

Dato che sia S che μ sono in prima approssimazione e per un valore definito di $\sin \vartheta/\lambda$ funzioni del numero atomico Z , la (4) può essere riscritta nella forma (5).

La costante B dovrebbe assumere valore 1 se tutti gli elettroni del campione si comportassero come liberi. Dai dati dei fattori atomici di scattering Compton delle Tabelle internazionali di Cristallografia, per $\sin \vartheta/\lambda = 1,37$ (rad. Ag $k\alpha$), si calcola $B = 1,052$.

TABELLA 6

Formule e dati sperimentali relativi all'intensità della radiazione diffusa incoerente

$$(4) \quad I_C = AS/\mu \quad (5) \quad I_C = A/\mu^B$$

Radiazione Ag $K\alpha$ ($\sin\theta/\lambda = 1.37$)

elettroni liberi $B = 1$

Tabelle internazionali $B = 1.052$

43 camp. ($\mu = 1.91 \div 32$) $B = 1.2653$

14 campioni ($\mu = 0.45 \div 46$)

$Z =$ 6 $\div$ 12 12 $\div$ 26 26 $\div$ 34

$B =$ 0.8692 1.3025 1.4463

RSD ($\mu_{calc.}$; $\mu_{mis.}$) 2.5%

Misure sperimentali dello scattering Compton della radiazione Ag $k\alpha$, in condizioni geometriche di riflessione, con spessori infiniti ed ampia divergenza (circa 60°) del fascio primario, su 36 standards internazionali e 7 campioni artificiali con valori di μ compresi fra 1,91 e 32,0, permettono di calcolare un valore $B = 1,2653$.

Misure sperimentali in riflessione da strati sottili (corrette per spessore infinito) e con piccola divergenza (circa 5°) del fascio primario, su 14 campioni artificiali con μ compreso fra 0,45 e 46 forniscono i valori dati in Tabella 6.

Per le due serie di dati sperimentali citati la deviazione standard percentuale fra i valori di μ calcolati dalla (5) e dai dati di letteratura (comp. chimiche e μ degli elementi) è del 2,5 %. La misura delle radiazioni diffuse per effetto Compton

consente quindi una misura sperimentale diretta del coefficiente di assorbimento di massa di un campione, misura che fornisce valori probabilmente più accurati di quelli calcolabili dai dati chimici e dai μ della letteratura.

Le applicazioni di questo tipo di spettrometria sono abbastanza interessanti.

Nel settore analitico chimico la possibilità di conoscere con sufficiente approssimazione il valore di μ consente, sotto certe condizioni, la determinazione, in campioni non diluiti, di un singolo elemento maggiore e/o di parecchi elementi minori, senza che siano note le concentrazioni degli altri elementi costituenti il campione stesso. Nelle rocce, ed ancor più in campioni di minerali primari per l'estrazione del Fe, è ad es. molto interessante la possibilità di determinare il ferro totale indipendentemente dagli altri elementi.

Altre applicazioni interessanti si hanno ad es. nel campo dell'analisi mineralogica quantitativa per diffrazione di polveri a raggi X: è infatti possibile eliminare lo standard interno e tuttavia ottenere risultati più attendibili di quelli delle metodologie usuali.

È evidente che molte altre applicazioni si possono descrivere o immaginare, ma anche in questo settore quello che è piuttosto deludente è dovere ammettere che la trattazione teorica del problema ed in particolare il significato fisico del valore della costante B è arretrata rispetto alle acquisizioni pratiche che sono invece ben collaudate e riproducibili.

Spettrometria dei raggi X diffusi coerenti

Nonostante l'intensa utilizzazione di questo tipo di radiazione negli studi diffrattometrici a raggi X, la loro spettrometria, nelle condizioni sperimentali descritte all'inizio, è il campo più trascurato di quelli che abbiamo analizzato.

L'intensità dei raggi X diffusi coerentemente da campioni amorfi dovrebbe seguire, a parte i valori dei coefficienti, leggi simili a quelle che abbiamo utilizzato per descrivere la diffusione Compton. Sul piano delle utilizzazioni pratiche tuttavia, la diffusione coerente ha il vantaggio di essere molto più intensa di quella incoerente per le lunghezze d'onda grandi.

Per es. la diffusione coerente della riga $K\alpha$ di un tubo con anticatodo di Cr è circa due ordini di grandezza più intensa della corrispondente diffusione incoerente. Combinando diffusione coerente e incoerente si potrebbero misurare per uno stesso campione valori del coefficiente di assorbimento di massa per numerose diverse lunghezze d'onda intercalate fra le discontinuità di assorbimento proprie degli elementi costituenti il campione stesso. E questo condurrebbe alla possibilità di analisi di un singolo elemento maggiore in un campione di roccia polverizzato senza dover necessariamente conoscere le concentrazioni di tutti gli altri elementi del campione.

Per campioni cristallini la situazione è più complessa a causa della presenza di diffrazioni di Bragg. Tuttavia utilizzando divergenze del fascio primario abbastanza grandi (maggiori di 60°) si raccoglierebbero nello spettrometro diffrazioni

di Bragg in un intervallo di valori $\sin \vartheta/\lambda$ sufficientemente grande da poter pensare che un campione cristallino abbia comportamenti non molto diversi da un campione amorfo.

Assumendo una deviazione media tra fascio primario e secondario pari a 90° ed una divergenza del fascio primario di 60° si hanno i seguenti intervalli di $\sin \vartheta/\lambda$:

per la radiazione Cr $K\alpha$	da 0,22 a 0,38
per la radiazione W $L\alpha$	da 0,34 a 0,59

Dati preliminari raccolti da L. LEONI dell'Istituto di Min. e Petr. dell'Università di Pisa sembrano confermare questa possibilità e aprire quindi la strada all'utilizzazione dei dati portati dalla radiazione Rayleigh.

Una più approfondita comprensione dei fenomeni di diffusione coerente ha come scopo finale quello di chiarire in tutti i suoi aspetti il significato della «radiazione di fondo» che si osserva in uno spettrogramma di fluorescenza X e quindi di rendere utilizzabili tutte le informazioni in esso contenute e non solo una piccola parte come avviene oggi.