

Corso spettrometro XRF

**Unioncamere del Veneto
Camera di Commercio di Vicenza**

Dott. Massimo Cagnin PhD

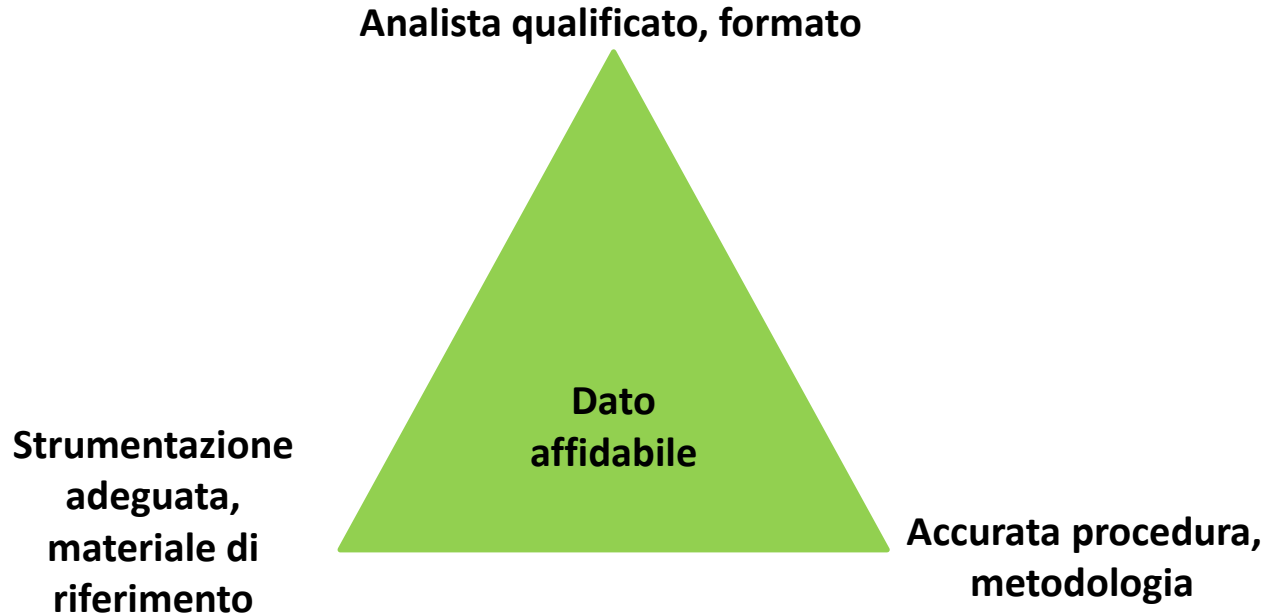
Spettrometro Fluorescenza a Raggi X

Analizzatore
elementare della materia

I dati affidabili sono?

La nostra società quotidianamente prende decisioni basandosi su dati provenienti da analisi e misure fisiche e chimiche.

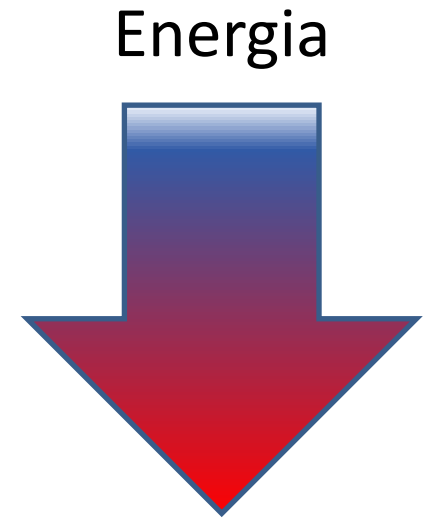
Queste decisioni possono avere carattere legale, medico, ambientale, commerciale.... e sono strettamente connesse a ognuno di noi.



La materia

stati della materia

BEC
Solido
Liquido
Gassoso
Plasma



La materia

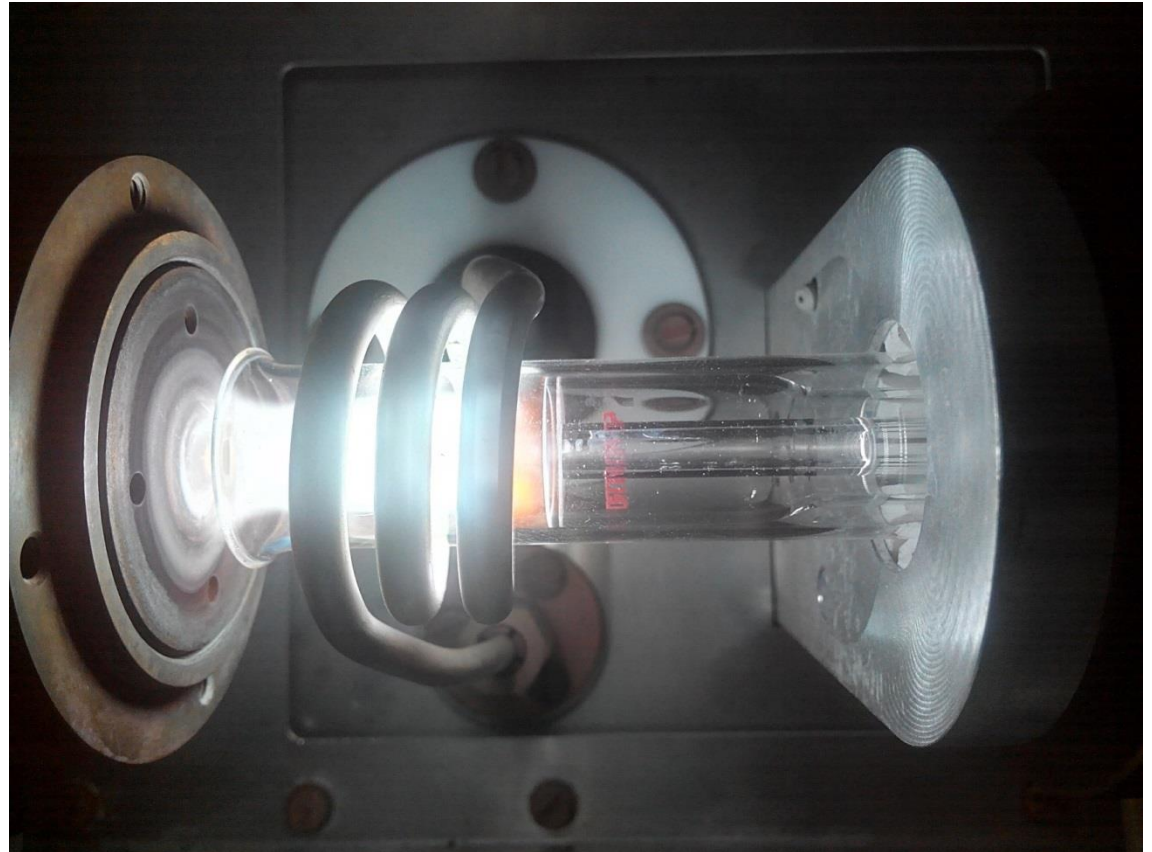
stato BEC

stato condensato Bose-Einstein

prossimi allo zero assoluto ($-273,15\text{ }^{\circ}\text{C}$)

La materia

stato plasma
tubi al neon
Spettrometro ICP



La materia

stato solido

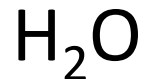
stato liquido

stato gassoso

diverse caratteristiche fisiche

ghiaccio – acqua – vapore

ma stesse caratteristiche chimiche



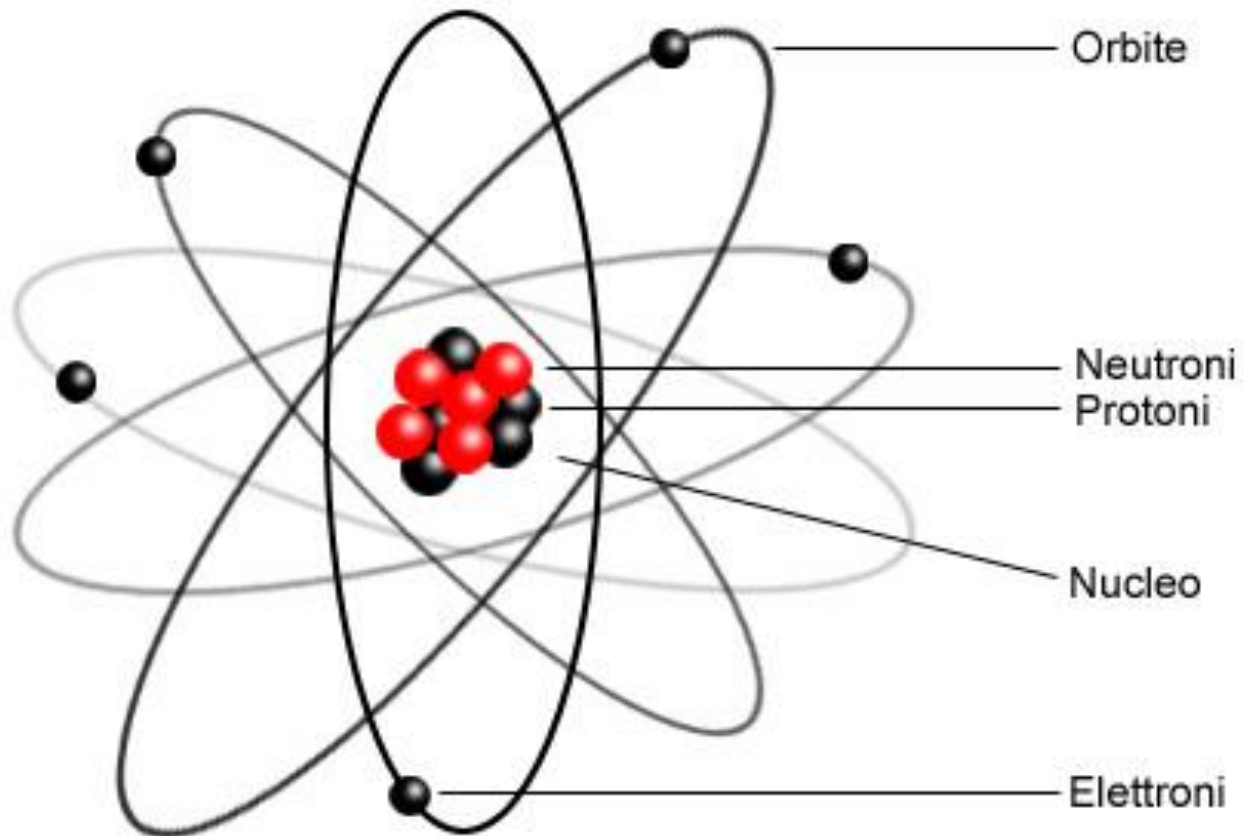
è composta da atomi e/o molecole

Atomo

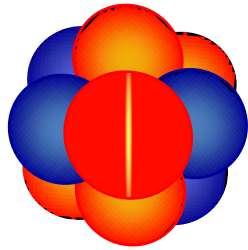
Non è visibile ai nostri occhi, ma se disponessimo di un microscopio tanto sofisticato da poter guardare il mondo ad una scala di grandezza molto piccola si potrebbero guardare quelli che una volta venivano considerati i mattoncini fondamentali dell'Universo: gli atomi.

Il termine atomo deriva dal greco "**à-tomos**", che significa letteralmente "**indivisibile**"

Atomo: come è fatto



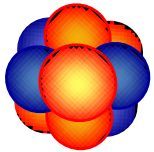
Atomo: come è fatto



nucleo



elettroni



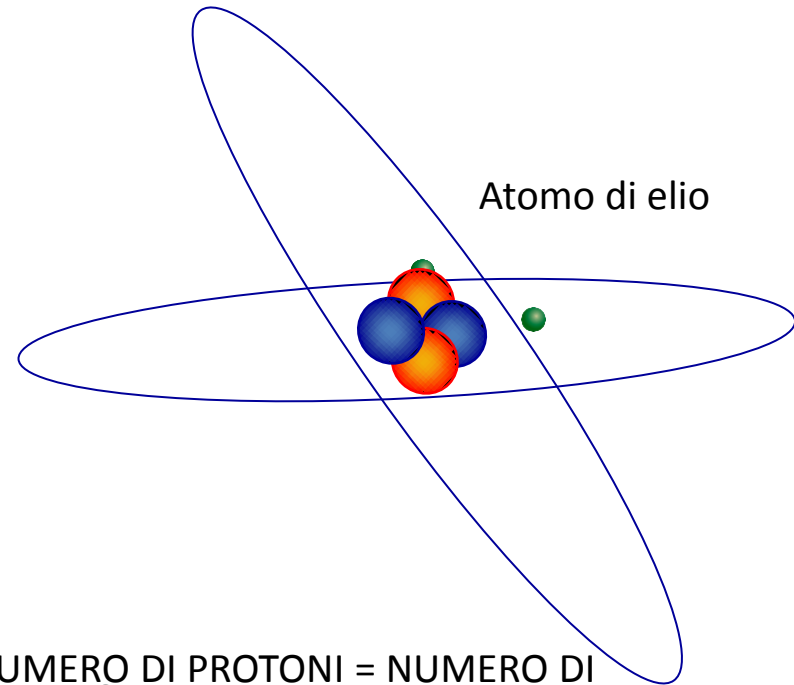
nucleo



protone



neutrone



Atomo di elio

NUMERO DI PROTONI = NUMERO DI ELETTRONI

PROTONI ED ELETTRONI HANNO CARICHE DI SEGNO OPPOSITE

Atomo: pesi e misure

atomo = sfera di diametro 10^{-10}m (0,00000000001m)

nucleo = sfera di diametro 10^{-15}m (0,0000000000000001m)

nucleo = spillo / atomo = basilica di San Pietro

nucleo = densità 10^{14} volte la materia comune

neutrone (n) = $1,674 \times 10^{-27}\text{kg}$

Protone (p^+) = $1,673 \times 10^{-27}\text{kg}$

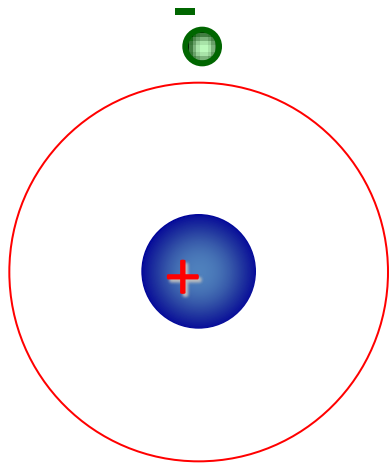
elettrone (e^-) = $9,109 \times 10^{-31}\text{kg}$

$^{12}\text{C} = 6 e^- 6 p^+ 6 n$; numero atomico (Z) 6; massa atomica 12

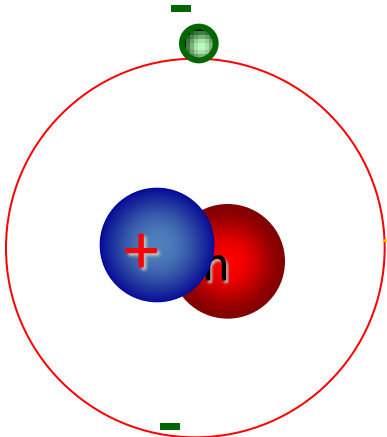
Unità di Massa Atomica $1/12 \ ^{12}\text{C} = 1,66 \times 10^{-27}\text{kg}$

12 grammi di Carbonio = $6,022 \times 10^{23}$ atomi di C

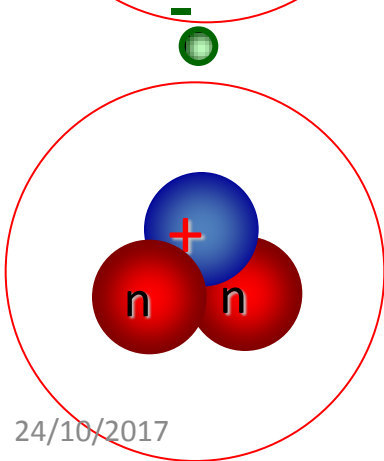
ISOTOPI



IDROGENO - 1



IDROGENO - 2 (DEUTERIO)



IDROGENO - 3 (TRIZIO)

TAVOLA PERIODICA DEGLI ELEMENTI

PERIODO

GRUPPO

1

IA

1

1.0079

H

IDROGENO

GRUPPO IUPAC

GRUPPO CAS

NUMERO ATOMICO

SIMBOLO

NOME DELL' ELEMENTO

13

IIIA

5

10.811

B

BORO

Metalli

Metalli alcalini

Metalli alcalino terrosi

Metalli di transizione

Lantanidi

Attinidi

Semimetalo

Calcogeni

Alogeni

Gas nobili

STATO DI AGGREGAZIONE A 25 °C

Ne - gas

Hg - liquido

Fe - solido

Tc - artificiali

18

VIIIA

2

4.0026

He

ELIO

5

10.811

B

BORO

13

IIIA

5

10.811

B

BORO

14

IVA

6

12.011

C

CARBONIO

15

VA

7

14.007

N

AZOTO

16

VIA

8

15.999

O

OSSIGENO

17

VIIA

9

18.998

F

FLUORO

10

20.180

Ne

NEO

11

22.990

Na

SODIO

12

24.305

Mg

MAGNESIO

13

26.982

Al

ALLUMINIO

14

28.086

Si

SILICIO

15

30.974

P

FOSFORO

16

32.065

S

SOLFO

17

35.453

Cl

CLORO

18

39.948

Ar

ARGO

19

39.098

K

POTASSIO

20

40.078

Ca

CALCIO

21

44.956

Sc

SCANDIO

22

47.867

Ti

TITANIO

23

50.942

V

VANADIO

24

51.996

Cr

CROMO

25

54.938

Mn

MANGANESE

26

55.845

Fe

FERRO

27

58.933

Co

COBALTO

28

58.693

Ni

NICHEL

29

63.546

Cu

RAME

30

65.38

Zn

ZINCO

31

69.723

Ga

GALLIO

32

72.64

Ge

GERMANIO

33

74.922

As

ARSENICO

34

78.96

Se

SELENIO

35

79.904

Br

BROMO

36

83.798

Kr

CRIPTO

37

85.468

Rb

RUBIDIO

38

87.62

Sr

STRONZIO

39

88.906

Y

ITTRIO

40

91.224

Zr

ZIRCONIO

41

92.906

Nb

NIOBIO

42

95.96

Mo

MOLIBDENO

43

(98)

Tc

TECNETO

44

101.07

Ru

RUTENIO

45

102.91

Rh

RODIO

46

106.42

Pd

PALLADIO

47

107.87

Ag

ARGENTO

48

112.41

Cd

CADMIO

49

114.82

In

INDIO

50

118.71

Sn

STAGNO

51

121.76

Sb

ANTIMONIO

52

127.60

Te

TELLURIO

53

126.90

I

IODIO

54

131.29

Xe

XENO

55

132.91

Cs

CESIO

56

137.33

Ba

BARIO

57-71

La-Lu

Lantanidi

72

178.49

Hf

AFNIO

73

180.95

Ta

TANTALIO

74

183.84

W

WOLFRAMIO

75

186.21

Re

RENIO

76

190.23

Os

OSMIO

77

192.22

Ir

IRIDIO

78

195.08

Pt

PLATINO

79

196.97

Au

ORO

80

200.59

Hg

MERCURIO

81

204.38

Tl

TALLIO

82

207.2

Pb

PIOMBO

83

208.98

Bi

BISMUTO

84

(209)

Po

POLONIO

85

(210)

At

ASTATO

86

(222)

Rn

RADON

87

(223)

Fr

FRANCIO

88

(226)

Ra

RADIO

89-103

Ac-Lr

Attinidi

104

(267)

Rf

RUTHERFORDIO

105

(268)

Db

DUBNIO

106

(271)

Sg

SEABORGIO

107

(272)

Bh

BOHRIO

108

(277)

Hs

HASSIO

109

(276)

Mt

MEITNERIO

110

(281)

Ds

DARMSTADTIO

111

(280)

Rg

ROENTGENIO

112

(285)

Cn

COPERNICIO

113

(...)

Uut

UNUNTRIO

114

(287)

Fl

FLEROVIO

115

(...)

Uup

UNUNPENTIO

116

(291)

Lv

LIVERMORIO

117

(...)

Uus

UNUNSEPTIO

118

(...)

Uuo

UNUNOCTIO

LANTANIDI

57 138.91 La LANTANIO	58 140.12 Ce CERIO	59 140.91 Pr PRASEODIMIO	60 144.24 Nd NEODIMIO	61 (145) Pm PROMETIO	62 150.36 Sm SAMARIO	63 151.96 Eu EUROPIO	64 157.25 Gd GADOLINIO	65 158.93 Tb TERBIO	66 162.50 Dy DISPROSIO	67 164.93 Ho OLMIO	68 167.26 Er ERBIO	69 168.93 Tm TULIO	70 173.05 Yb ITTERBIO	71 174.97 Lu LUTEZIO
---------------------------------------	------------------------------------	--	---------------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------	--	-------------------------------------	--	------------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	---------------------------------------	--------------------------------------

ATTINIDI

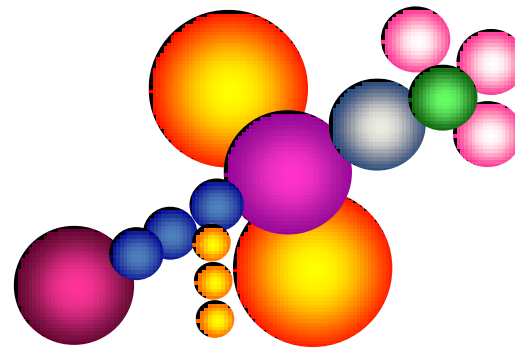
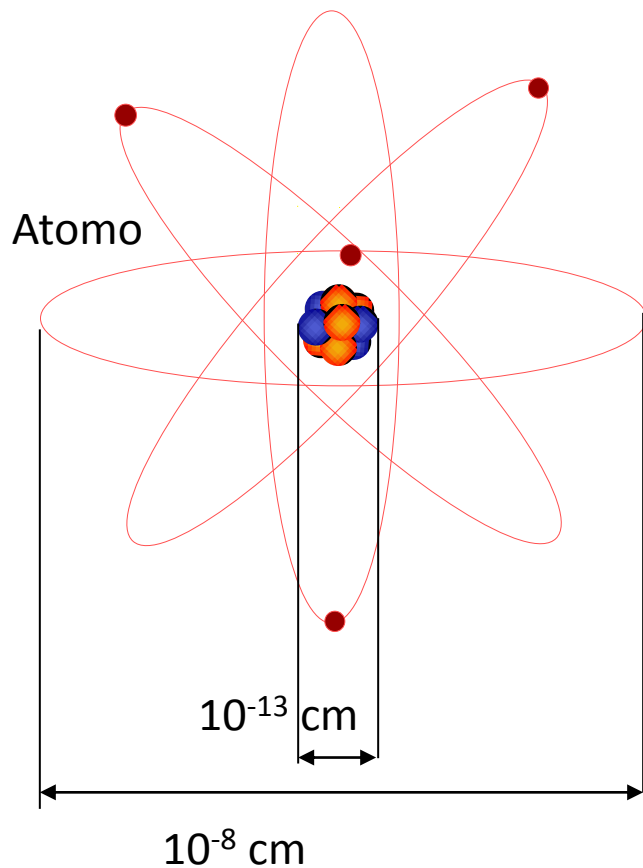
89 (227) Ac ATTINIO	90 232.04 Th TORIO	91 231.04 Pa PROTOATTINIO	92 238.03 U URANIO	93 (237) Np NETTUNIO	94 (244) Pu PLUTONIO	95 (243) Am AMERICIO	96 (247) Cm CURIO	97 (247) Bk BERKELIO	98 (251) Cf CALIFORNIO	99 (252) Es EINSTEINIO	100 (257) Fm FERMIO	101 (258) Md MENDELEVIO	102 (259) No NOBELIO	103 (262) Lr LAWRENTIO
-------------------------------------	------------------------------------	---	------------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	--------------------------------------	--	--	-------------------------------------	---	--------------------------------------	--

Atomo

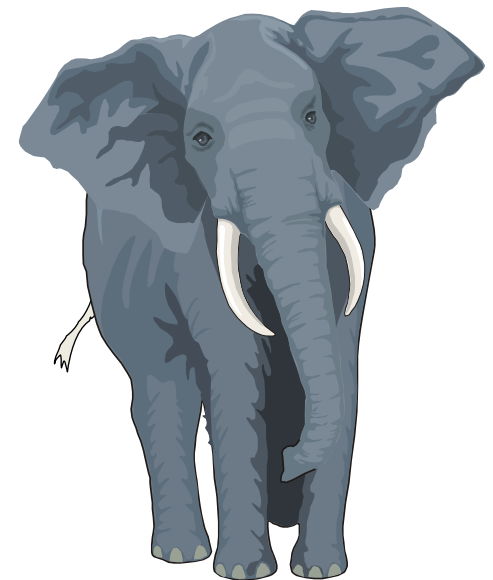
Le lettere dell'alfabeto (21 - 26) ci permettono di costruire parole, frasi, libri, biblioteche.

Gli atomi (91 – 120) ci permettono di
«costruire» la materia,....
.....l'intero Universo!

Atomo: dall'infinitamente piccolo al grande!

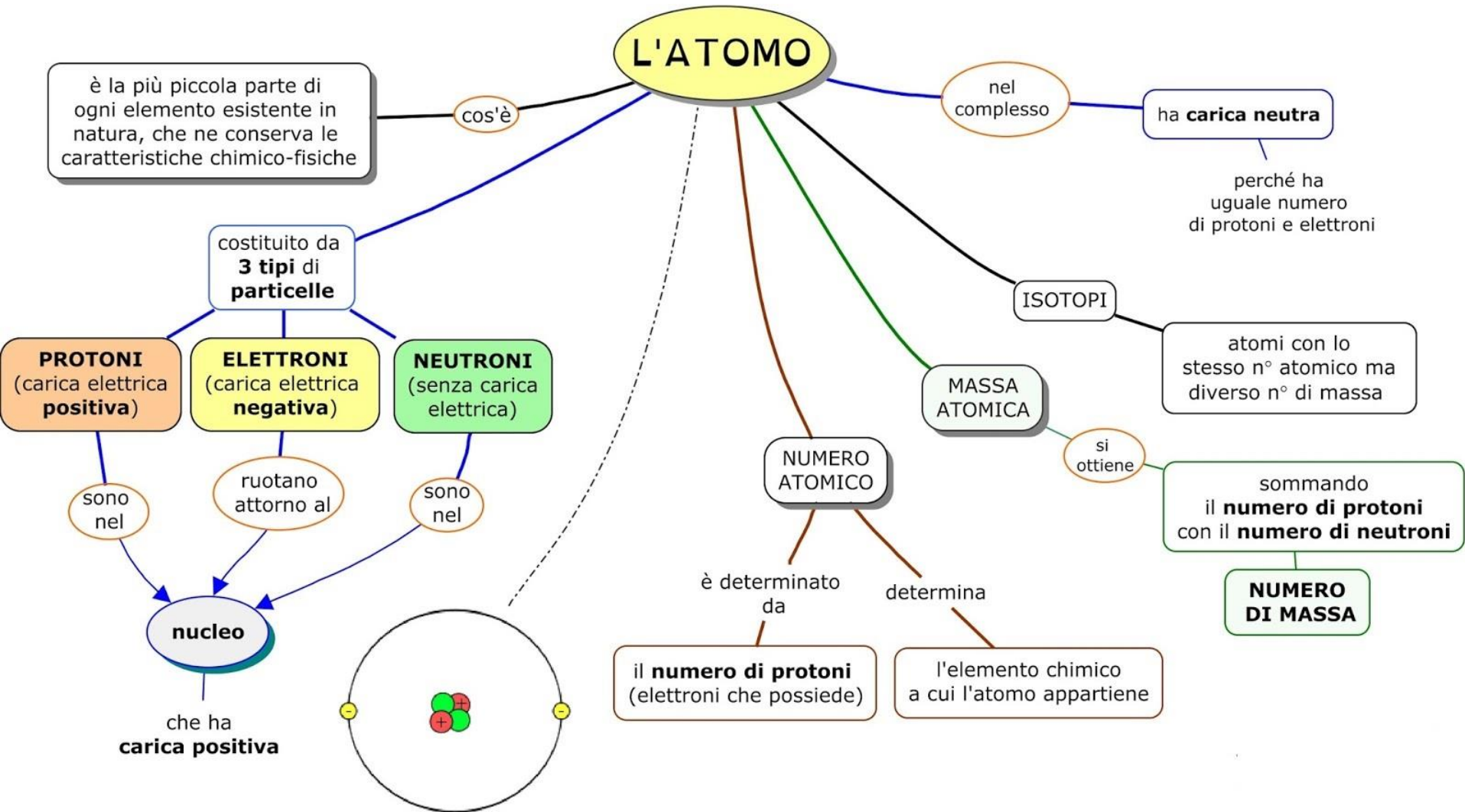


Molecola (insieme di atomi)



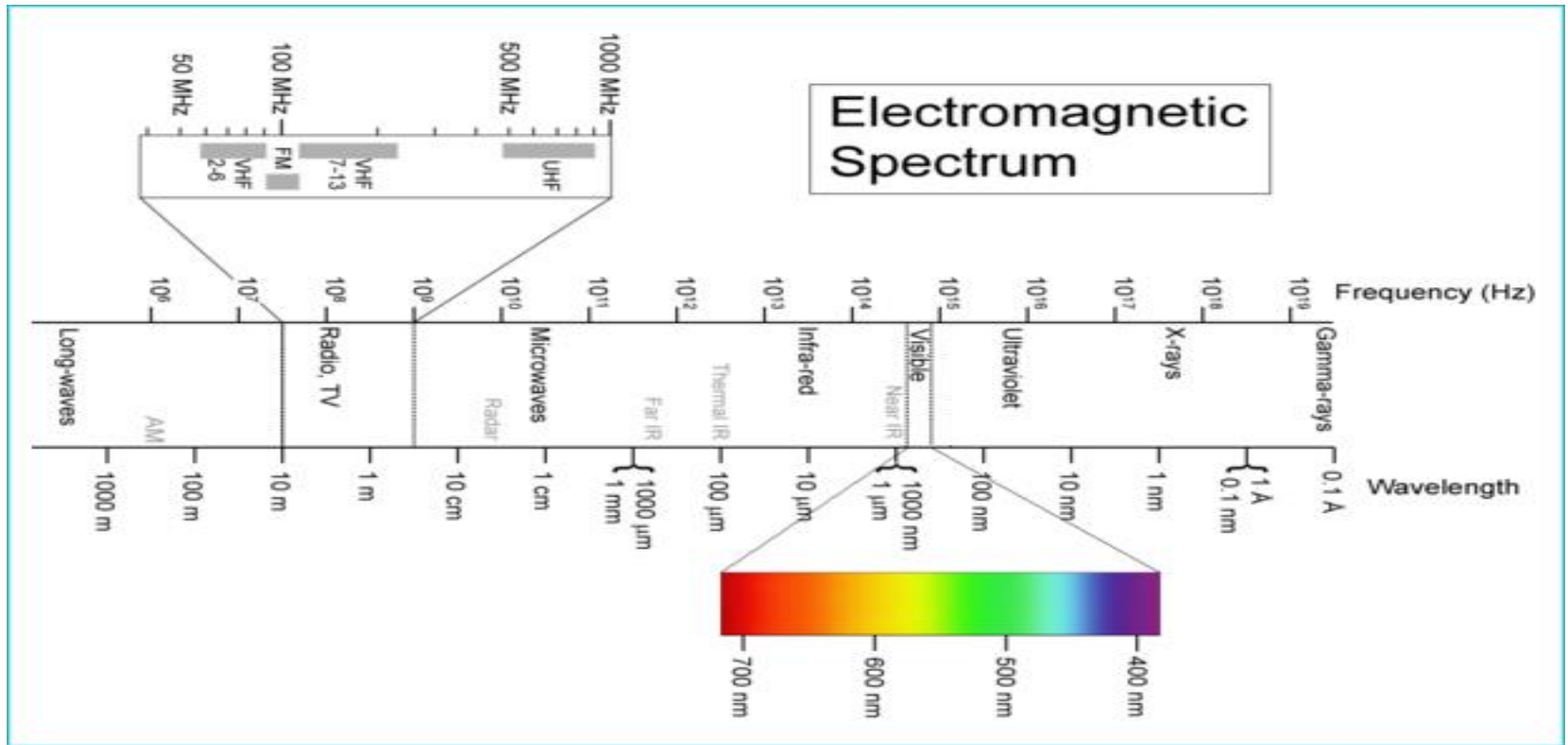
Insieme di molecole

Atomo – riassumendo

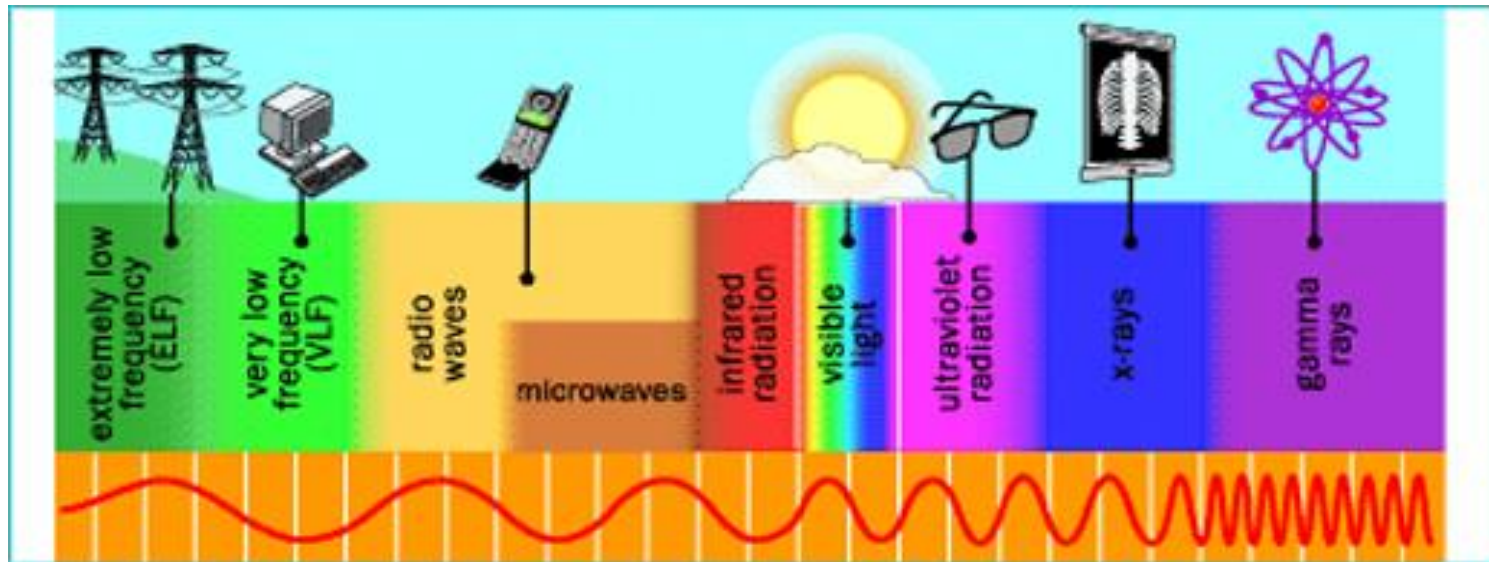


Teoria XRF

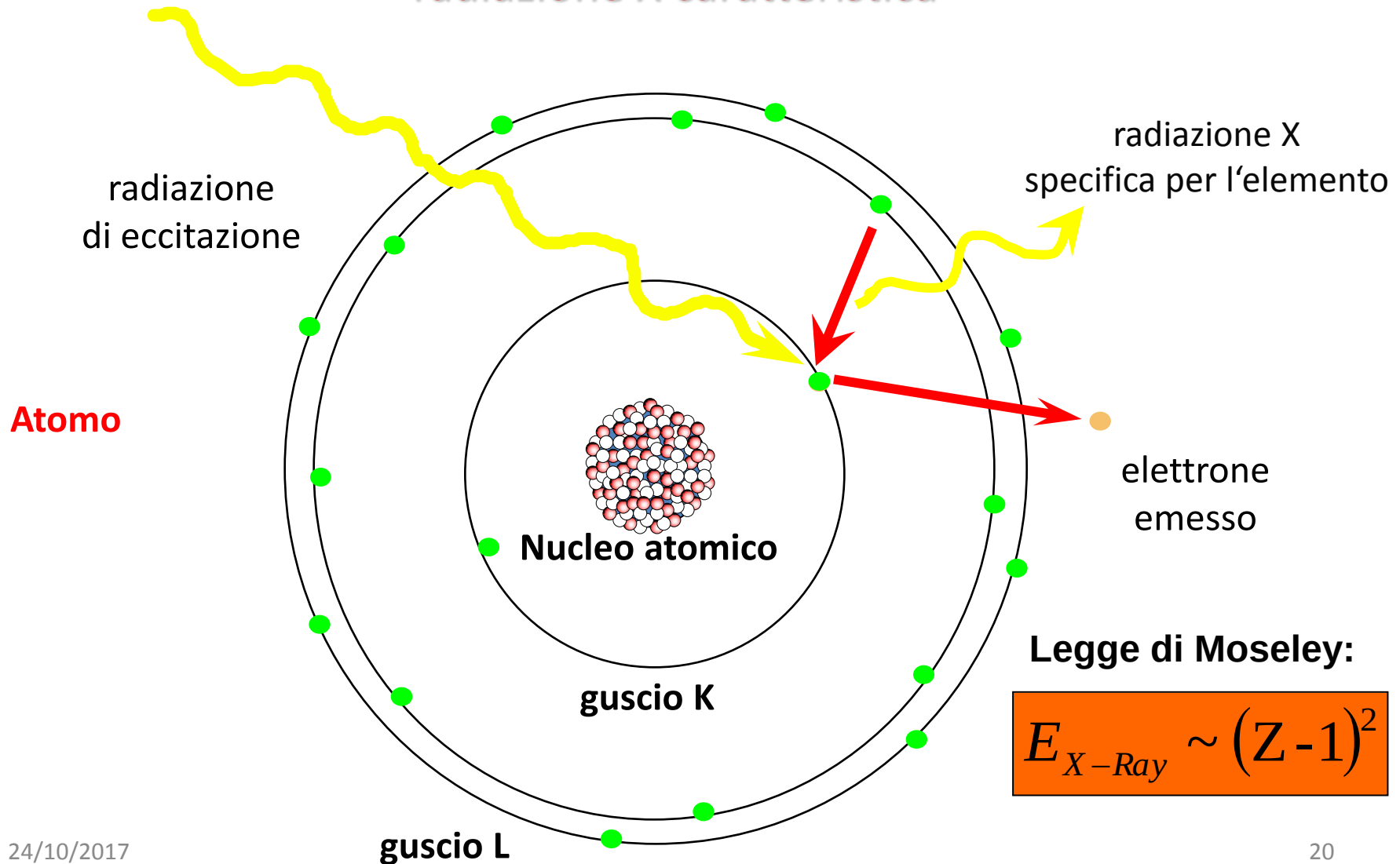
I raggi-X



I raggi-X



La fluorescenza a raggi X: Atomi eccitati che restituiscono una radiazione X caratteristica



La spettrometria XRF è elemento specifico

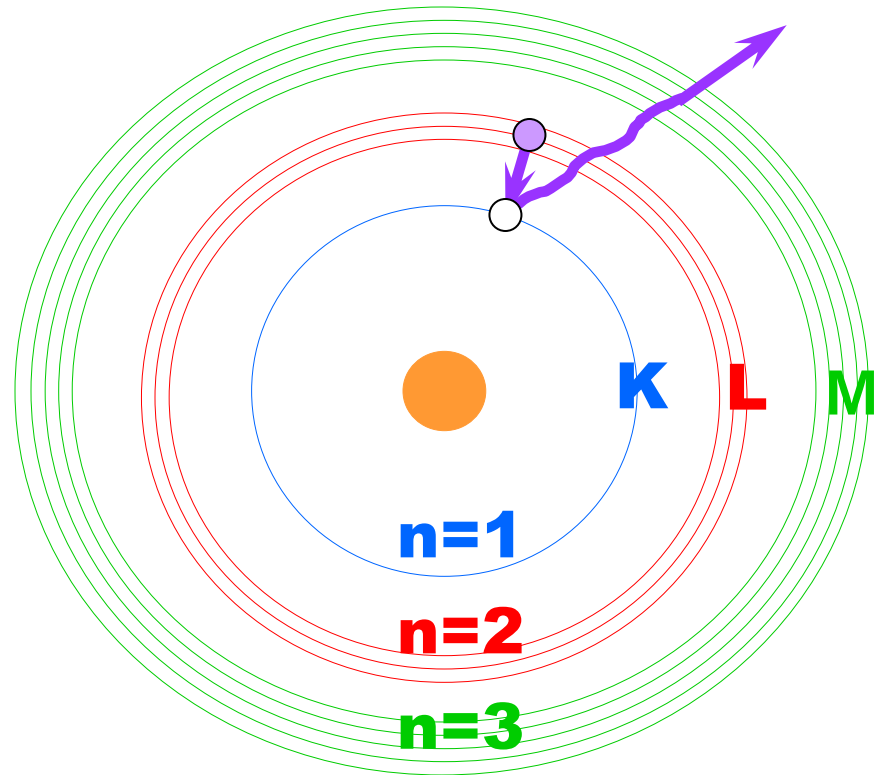
Legge di Moseley:

$$E_{X-Ray} \sim (Z-1)^2$$

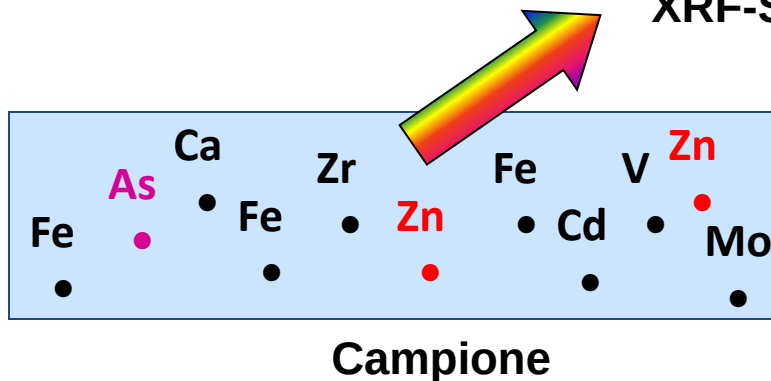
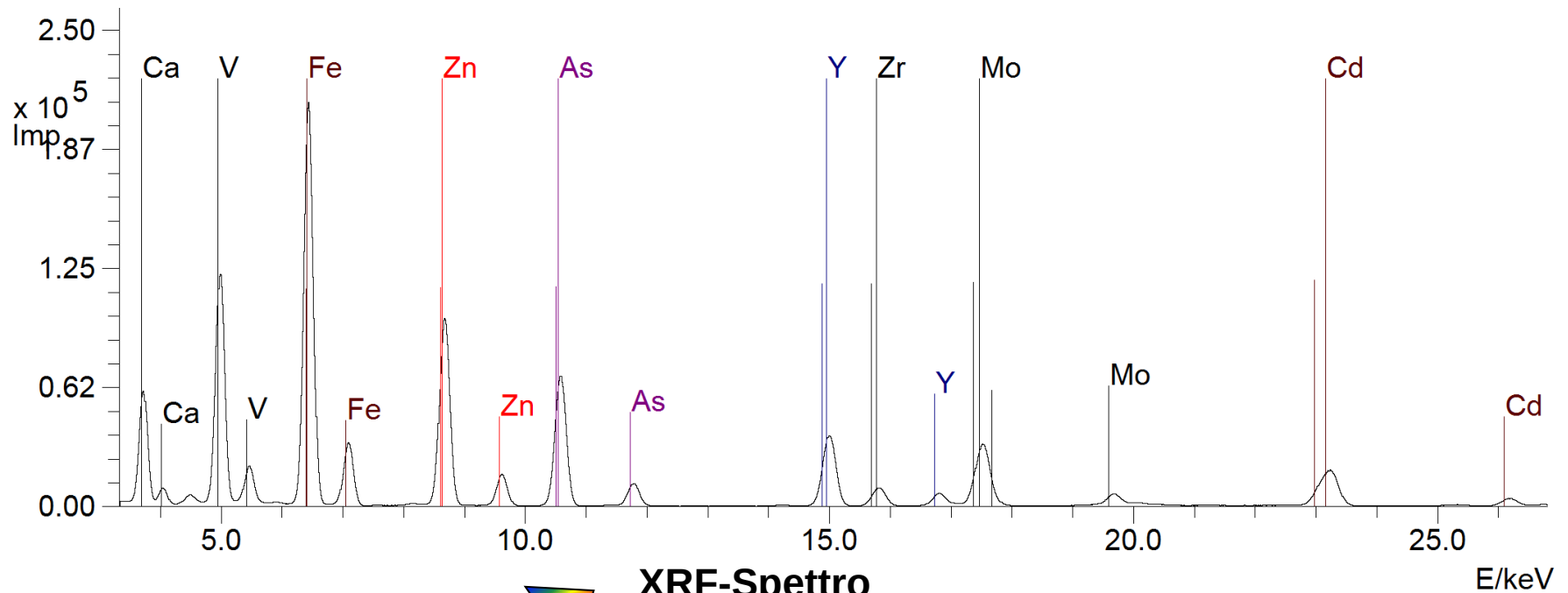
$Z = \text{atomic number}$



Bohr: $E_{n^{th} \text{ shell}} \sim -\frac{Z^2}{n^2}$



XRF mostra direttamente la composizione elementare



$$E_{X-Ray} \sim (Z - k)^2$$

TAVOLA PERIODICA DEGLI ELEMENTI

GRUPPO	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
PERIODO	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1.0079 H IDROGENO																	4.0026 He ELIO
2	6.941 Li LITIO	9.0122 Be BERILLIO																
3	22.990 Na SODIO	24.305 Mg MAGNESIO																
4	39.098 K POTASSIO	40.078 Ca CALCIO	44.956 Sc SCANDIO	47.867 Ti TITANIO	50.942 V VANADIO	51.996 Cr CROMO	54.938 Mn MANGANESE	55.845 Fe FERRO	58.933 Co COBALTO	58.693 Ni NICHEL	63.546 Cu RAME	65.38 Zn ZINCO	69.723 Ga GALLIO	72.64 Ge GERMANIO	74.922 As ARSENICO	78.96 Se SELENIO	79.904 Br BROMO	83.798 Kr CRIPTO
5	85.468 Rb RUBIDIO	87.62 Sr STRONZIO	88.906 Y ITTRIO	91.224 Zr ZIRCONIO	92.906 Nb NIOBIO	95.96 Mo MOLIBDENO	(98) Tc TECNETO	101.07 Ru RUTENIO	102.91 Rh RODIO	106.42 Pd PALLADIO	107.87 Ag ARGENTO	112.41 Cd CADMIO	114.82 In INDIO	118.71 Sn STAGNO	121.76 Sb ANTIMONIO	127.60 Te TELLURIO	126.90 I IODIO	131.29 Xe XENO
6	132.91 Cs CESIO	137.33 Ba BARIO	57-71 La-Lu Lantanidi	178.49 Hf AFNIO	180.95 Ta TANTALIO	183.84 W WOLFRAMIO	186.21 Re RENI	190.23 Os OSMIO	192.22 Ir IRIDIO	195.08 Pt PLATINO	196.97 Au ORO	200.59 Hg MERCURIO	204.38 Tl TALLIO	207.2 Pb PIOMBO	208.98 Bi BISMUTO	(209) Po POLONIO	(210) At ASTATO	(222) Rn RADON
7	(223) Fr FRANCIO	(226) Ra RADIO	89-103 Ac-Lr Attinidi	(267) Rf RUTHERFORDIO	(268) Db DUBNIO	(271) Sg SEABORGIO	(272) Bh BOHRIO	(277) Hs HASSIO	(276) Mt MEITNERIO	(281) Ds DARMSTADTIO	(280) Rg ROENTGENIO	(285) Cn COPERNICIO	(...) Uut UNUNTRO	(287) Fl FLEROVIO	(...) Uup UNUNPENTIO	(291) Lv LIVERMORIO	(...) Uus UNUNSEPTIO	(...) Uuo UNUNOCTIO

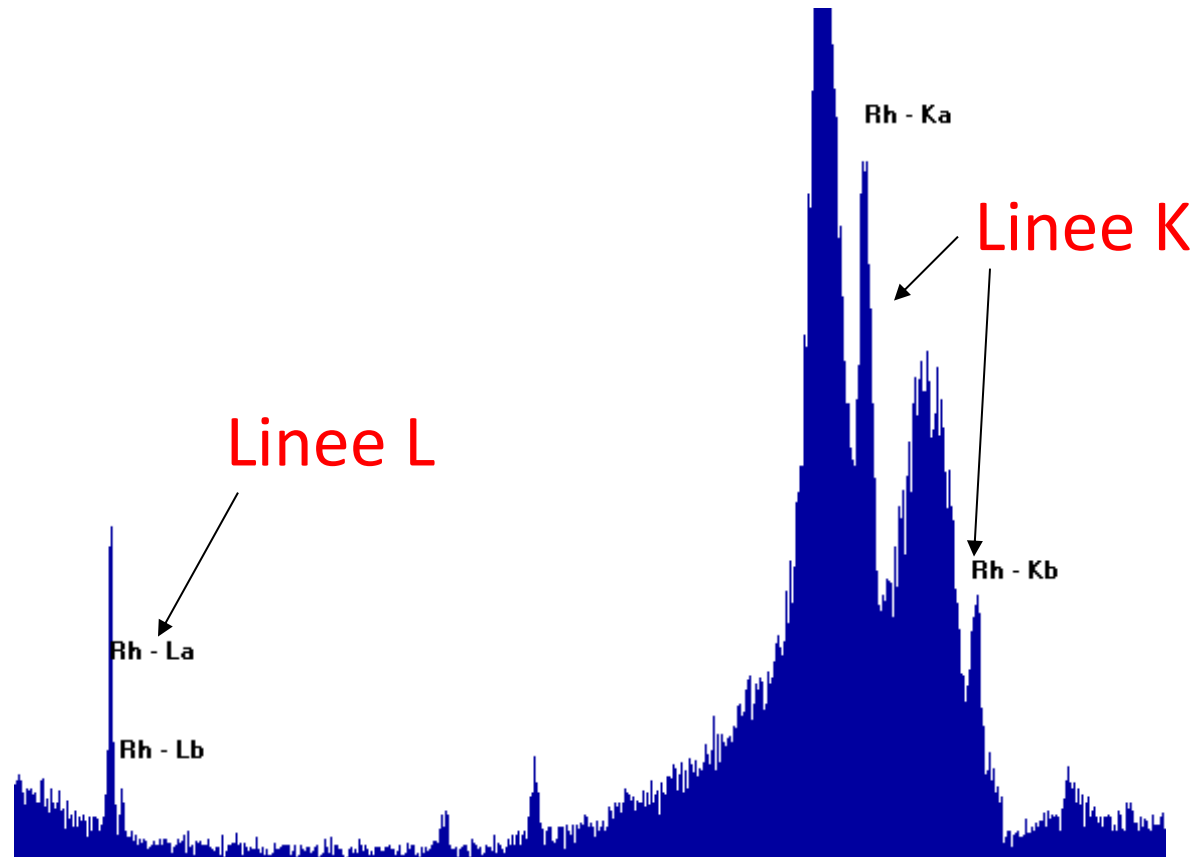
LANTANIDI

57 138.91 La LANTANIO	58 140.12 Ce CERIO	59 140.91 Pr PRASEODIMIO	60 144.24 Nd NEODIMIO	61 (145) Pm PROMETIO	62 150.36 Sm SAMARIO	63 151.96 Eu EUROPIO	64 157.25 Gd GADOLINIO	65 158.93 Tb TERBIO	66 162.50 Dy DISPROSIO	67 164.93 Ho OLMIO	68 167.26 Er ERBIO	69 168.93 Tm TULIO	70 173.05 Yb ITTERBIO	71 174.97 Lu LUTEZIO
------------------------------------	---------------------------------	---------------------------------------	------------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------	----------------------------------	-------------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	------------------------------------	-----------------------------------

ATTINIDI

89 (227) Ac ATTINIO	90 232.04 Th TORIO	91 231.04 Pa PROTOATTINIO	92 238.03 U URANIO	93 (237) Np NETTUNIO	94 (244) Pu PLUTONIO	95 (243) Am AMERICIO	96 (247) Cm CURIO	97 (247) Bk BERKELIO	98 (251) Cf CALIFORNIO	99 (252) Es EINSTEINIO	100 (257) Fm FERMIO	101 (258) Md MENDELEVIO	102 (259) No NOBELIO	103 (262) Lr LAWRENTIO
----------------------------------	---------------------------------	--	---------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	--------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------	-------------------------------------	----------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------

Linee spettrali elemento Rodio (Rh)



Tubo a raggi X in Rh

Tavola periodica degli elementi

1 H																	2 He																
2 Li	3 Be	Numero atomico										26 Fe	Simbolo chimico					5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne										
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar																
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr																
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe																
55 Cs	56 Ba		72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn																
87 Fr	88 Ra		104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn																						

57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

	Metalli alcalini
	Metalli alcalino terrosi
	Metalli di transizione
	Lantanidi
	Attinidi
	Metalli
	Non metalli
	Gas nobili

Tavola periodica degli elementi: elementi XRF analizzabili

1 H																	2 He																			
3 Li	4 Be	Numero atomico 26 Simbolo chimico Fe																5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne													
11 Na	12 Mg																	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar													
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr																			
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe																			
55 Cs	56 Ba		72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84	85	86 Rn																			
87 Fr	88 Ra		104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn																									
57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu																						
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr																						

Metalli alcalini

Metalli alcalino terrosi

Metalli di transizione

Lantanidi

Attinidi

Metalli

Non metalli

Gas nobili

Tipologie di sistemi XRF

- WDXRF
 - Wavelength Dispersion X Ray Fluorescence
- EDXRF
 - Energy Dispersion X Ray Fluorescence
- ED(P) XRF
 - Energy Dispersion (Polarized) X Ray Fluorescence

Presentazione spettrometro XRF portatile

La tecnologia negli ultimi anni ha permesso di ridurre le dimensioni delle apparecchiature elettroniche mantenendone le prestazioni o migliorandole trasformandole da fisse a portatili

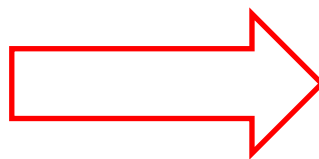
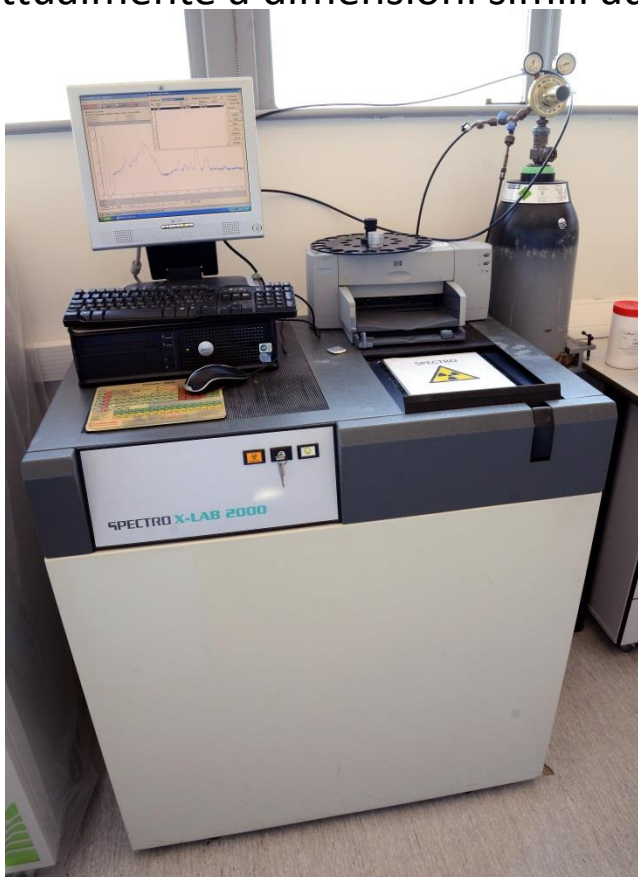
Presentazione spettrometro XRF portatile

Un esempio è rappresentato dal telefono: siamo passati dal telefono fisso di casa con il combinatore analogico, che serviva solo a parlare, al telefonino portatile dalle molteplici funzioni, che sta nel palmo della mano.



Presentazione spettrometro XRF portatile

Analogamente lo stesso percorso è stato seguito anche dallo spettrometro XRF, ovvero un'apparecchiatura elettronica che utilizza la tecnica della fluorescenza a raggi X per analizzare la materia. Dalle dimensioni paragonabili ad una lavatrice negli anni 90, si è arrivati attualmente a dimensioni simili ad un trapano portatile.



Presentazione spettrometro XRF portatile



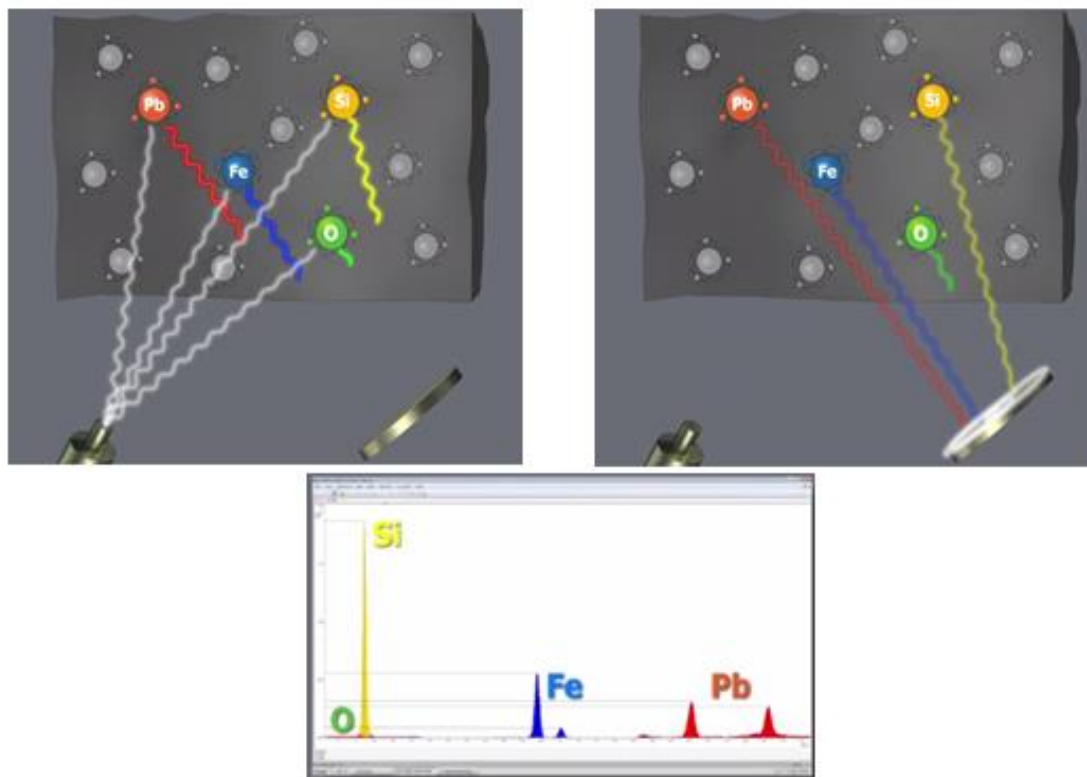
Come detto, lo strumento assomiglia ad un trapano portatile o un asciugacapelli. Da qui se ne intuisce la sua maneggevolezza.

Nel rispetto della Legge, l'accensione e l'utilizzo è possibile solo digitando una password e adoperandolo in una certa maniera. Oltre la Legge, tutto questo è necessario ai fini della sicurezza che è qui rappresentata a livelli molto alti. Un operatore non addetto non potrà utilizzare lo strumento, neanche inavvertitamente. L'utilizzo errato viene inibito via software, in modo da evitare incidenti anche involontari. Il corretto utilizzo è assolutamente sicuro per l'operatore e l'ambiente vicino.



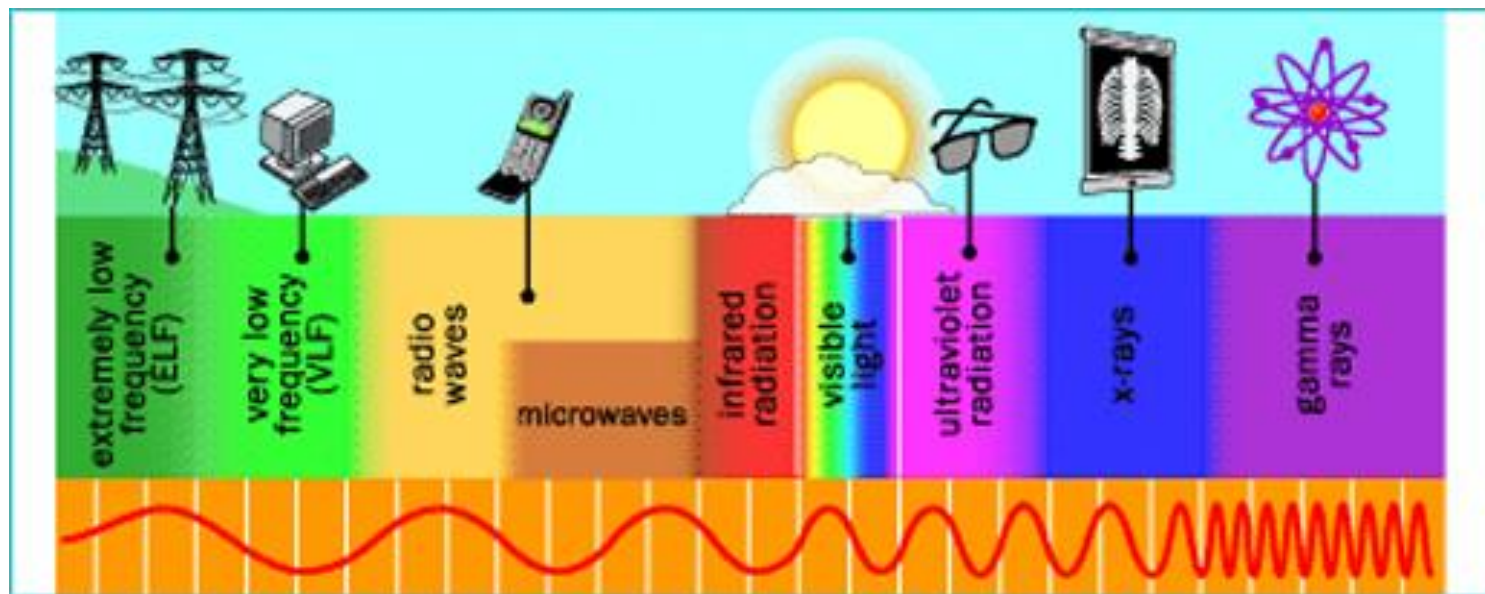
Presentazione spettrometro XRF portatile

Posizionando lo strumento a contatto sopra l'oggetto che si intende analizzare, viene attivato un debole fascio di raggi X che va a irradiare lo strato superficiale del campione in esame. Tale radiazione eccita la materia colpita che a sua volta emette una radiazione di fluorescenza caratteristica e specifica.



Presentazione spettrometro XRF portatile

Pensate a quando si scalda un pezzo di ferro che da scuro diventa rosso, oppure il filamento della lampadina a incandescenza che diventa luminosa. Il principio è lo stesso, quello che cambia è la scala: il rosso e gli altri colori fanno parte delle lunghezze d'onda del visibile (il cosiddetto arcobaleno), mentre la radiazione X è molto più energetica.



Presentazione spettrometro XRF portatile

Compito dello spettrometro è quello sia di eccitare la materia, sia di raccogliere la radiazione proveniente da essa. La radiazione emessa è caratteristica della composizione della materia dell'oggetto analizzato e la sua intensità permette di calcolare la concentrazione degli elementi presenti. Il rivelatore dello spettrometro (una macchina fotografica "particolare") scompone la radiazione in pennelli di "luce" monocromatici e conta l'energia ricevuta, quindi li quantifica. Ovvero, capisce dalla radiazione quali elementi formano la materia e, attraverso complessi calcoli matematici e **campioni certificati** precedentemente misurati, quantifica gli elementi stessi.

Determining the concentration of the element **Ca** in a completely unknown sample

C_{Ca} - concentration of the element
 K_0 - offset of the calibration
 K_1 - calibration slope
 I_{Ca} - fluorescence intensity of the element Ca
 μ - mass attenuation coefficient

$$C_{Ca} = K_0 + K_1 * I_{Ca} * \mu$$

Here, the mass attenuation coefficient is a sum of individual influences. In this example:

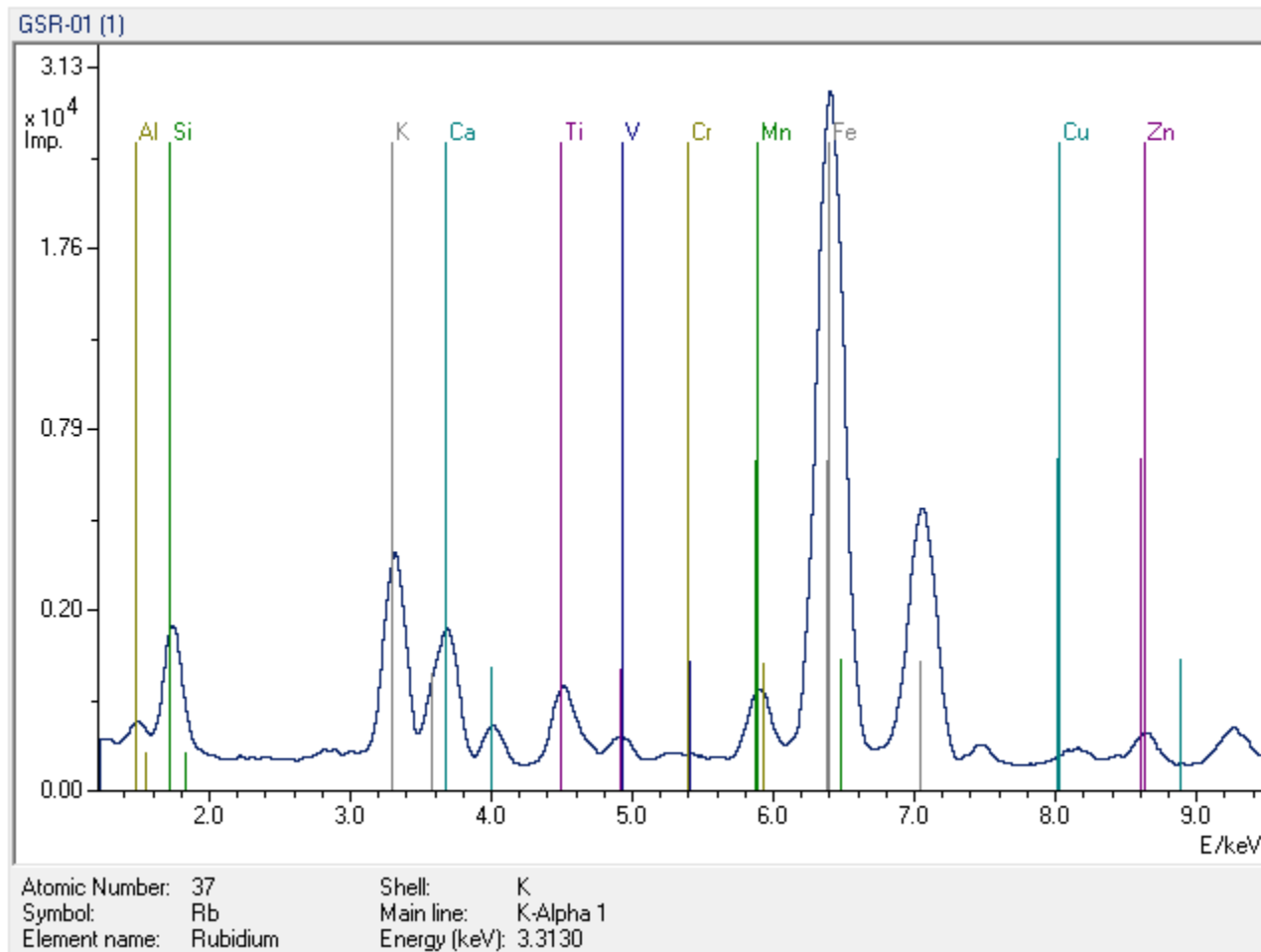
$$\mu = \mu_{Ca, Ca} * C_{Ca} + \mu_{Ca, S} * C_S + \mu_{Ca, P} * C_P + \mu_{Ca, Zn} * C_{Zn} + \mu_L$$

μ_L - mass attenuation coefficient from "light" (not detectable) elements



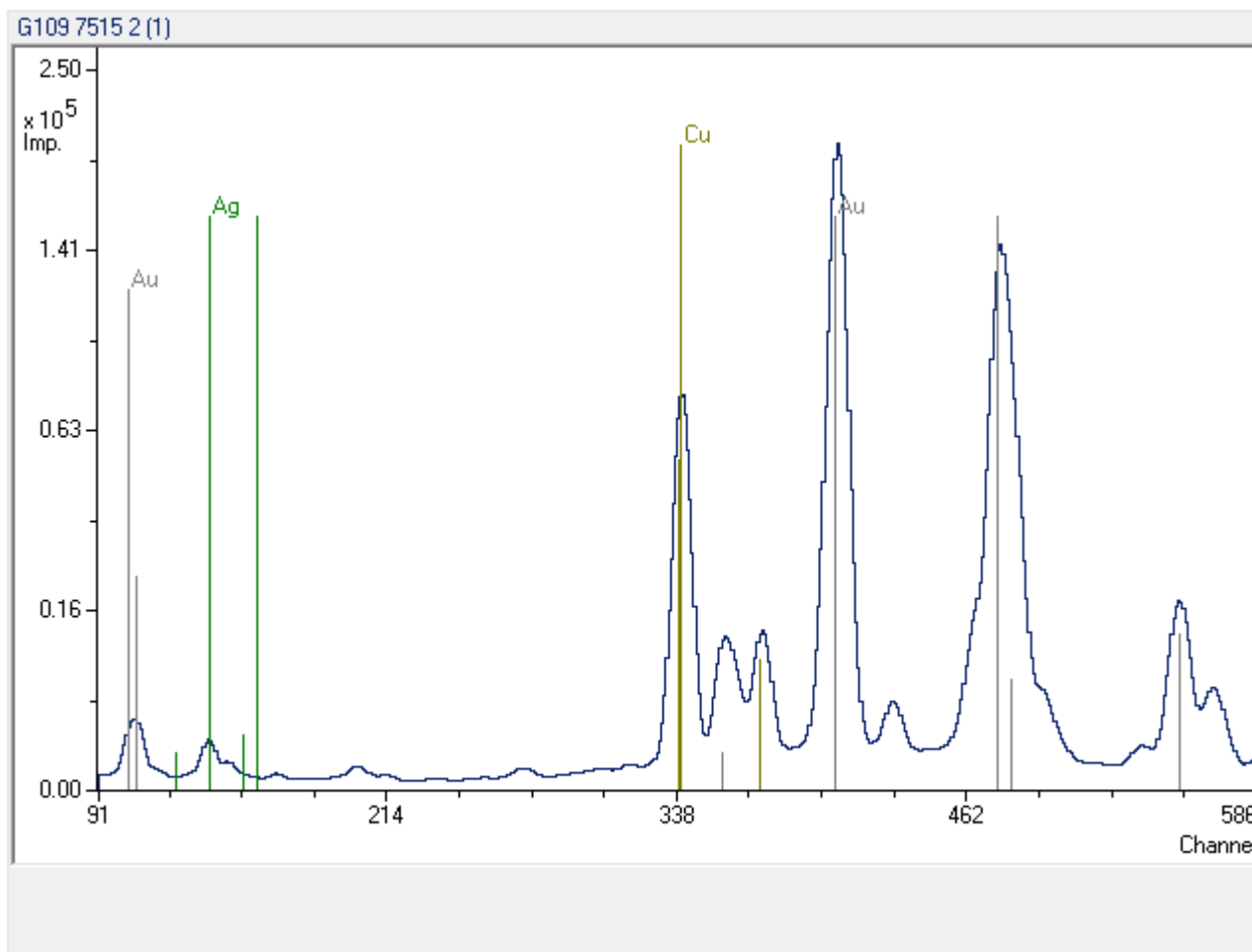
Presentazione spettrometro XRF portatile

Un suolo: Si notano i picchi di
Silicio (Si), Potassio (K), Calcio (Ca), Titanio (Ti), Manganese (Mn), Ferro (Fe)



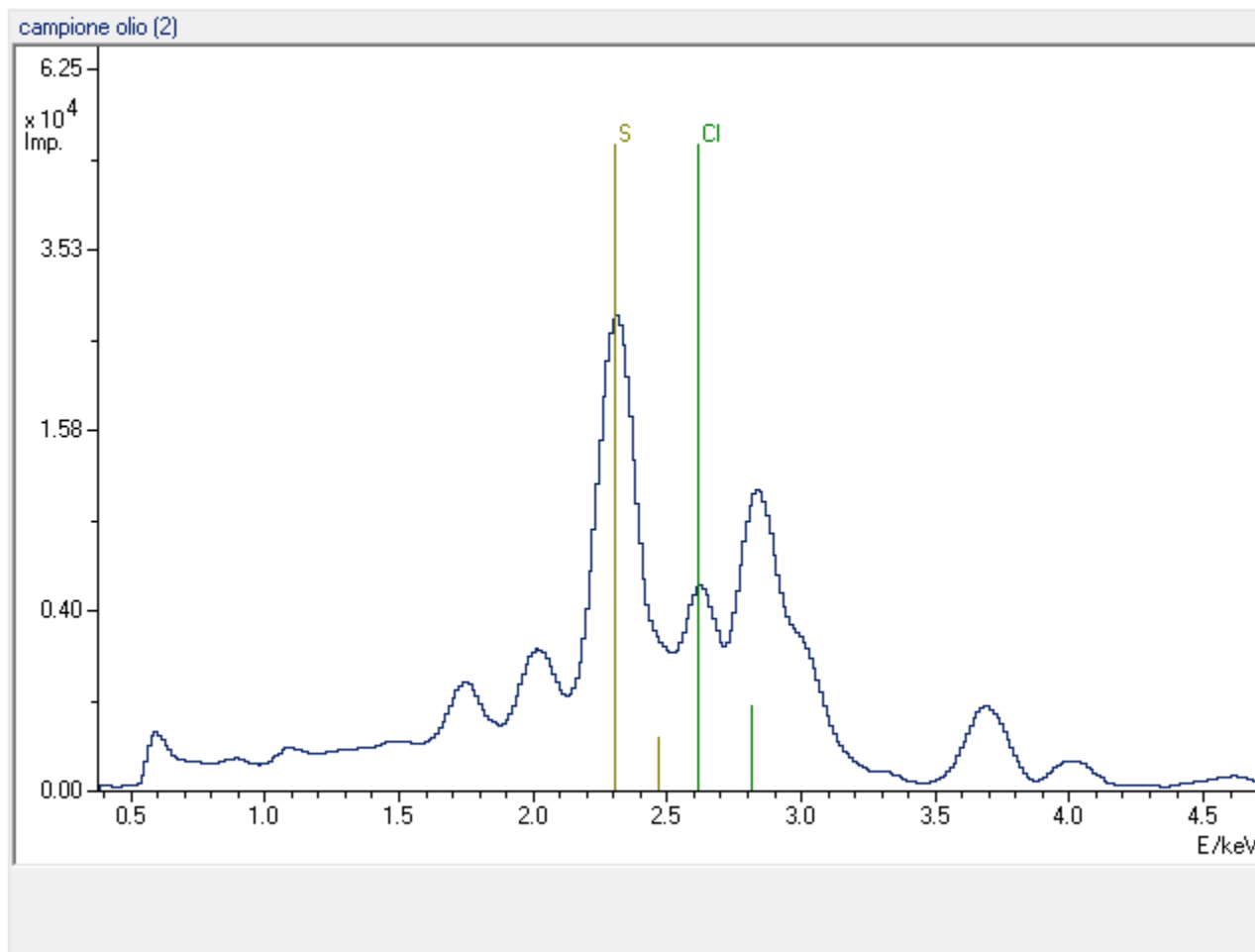
Presentazione spettrometro XRF portatile

Un anello d'oro: Si notano i picchi di
Argento (Ag), Rame (Cu), Oro (Au)



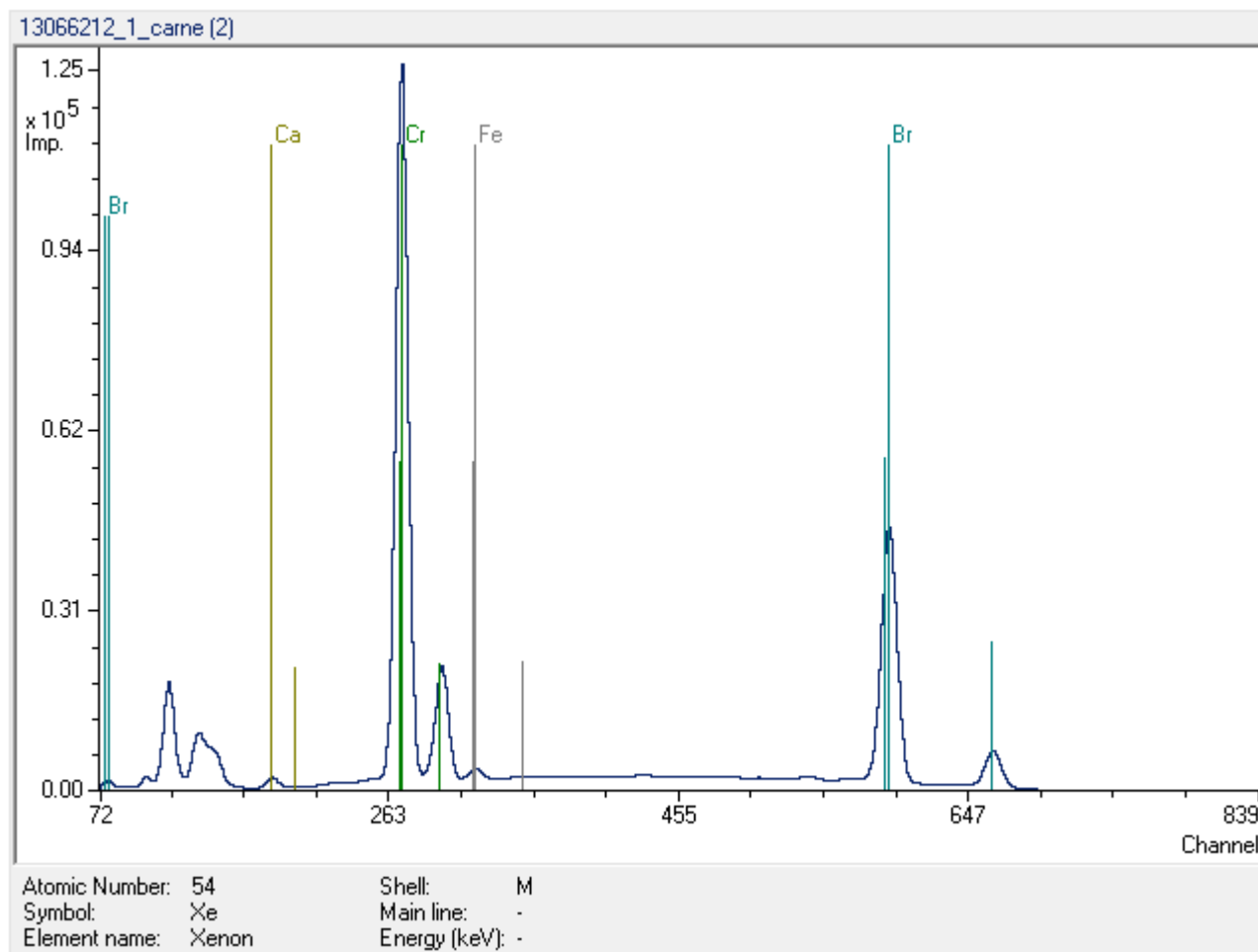
Presentazione spettrometro XRF portatile

Un olio lubrificante: Si notano i picchi di Zolfo (S) e Cloro (Cl)



Presentazione spettrometro XRF portatile

Un pellame “non salutare”: Si notano i picchi di Cromo (Cr) e Bromo (Br)



Presentazione spettrometro XRF portatile

Anche se gli esempi riportati sono pochi, si capisce che lo strumento può essere utilizzato in diverse matrici. Va ribadito che l'analisi interessa solo lo strato superficiale del materiale colpito dalla radiazione, stiamo parlando di alcuni micron di spessore. La superficie irradiata è indicativamente un cerchietto con diametro 1 cm.

Quindi è possibile l'analisi di più parti dello stesso oggetto, ad esempio diverse parti colorate di un giocattolo. Viceversa, se il componente dannoso è schermato da materiale "buono", non sarà possibile rilevarlo. In questo ultimo caso il contatto tra uomo e materiale dannoso è schermato, quindi potrebbe essere limitato. L'oggetto deve essere quindi valutato con esperienza e/o analisi specifica di laboratorio. **Considerazioni di questo tipo esulano dalle potenzialità dello strumento che, è bene ricordare, è solo un ausilio per il controllore e il laboratorio e non li sostituisce.**



Presentazione spettrometro XRF portatile

Nota:

- 100% = intero materiale
- 1% = 1 parte su 100
- 1 ppm = 1 parte per milione = 0,0001%

ovvero

- 10.000 ppm = 1%

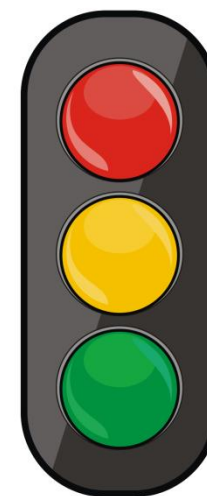
Altre definizioni:

- 1 ppm = 1 mg/kg (solidi)
- 1 ppm = 1 mg/l (liquidi)

Presentazione spettrometro XRF portatile

La “RoHS”

Lo strumento, ad ogni analisi, quantifica e memorizza le concentrazioni di tutta una serie di elementi, compresi tra lo zolfo e l'uranio. Questi dati sono utili all'operatore per discriminare un oggetto potenzialmente pericoloso da uno salubre. In aiuto dell'operatore, il software dello strumento è stato implementato con i valori limite della Direttiva RoHS, in modo che ad ogni analisi lo schermo dello strumento “si comporti come un semaforo”: luce verde se tutti i valori misurati sono al di sotto dei limiti presenti nella Direttiva, luce rossa se almeno uno dei valori eccede. La luce gialla indica che i valori misurati rientrano in una cosiddetta zona grigia, ovvero sono valori che, per definizione della Direttiva e per la tolleranza strumentale, devono essere confermati da una approfondita analisi di laboratorio.



Presentazione spettrometro XRF portatile

La Direttiva RoHS (*Restriction of Hazardous Substances Directive*) è la normativa 2002/95/CE: restrizioni sull'uso di determinate sostanze pericolose nella costruzione di vari tipi di apparecchiature elettriche ed elettroniche.

È collegata strettamente con la direttiva 2002/96/CE sulla rottamazione di apparecchiature elettriche ed elettroniche (detta RAEE o, in inglese, WEEE - Waste of electric and electronic equipment) che regola l'accumulazione, riciclaggio e recupero per le apparecchiature elettriche ed elettroniche.

La norma che collega le suddette direttive CE alla spettrometria XRF è la norma IEC 62321 (DIN 62321).



IEC 62321

Edition 1.0 2008-12

**INTERNATIONAL
STANDARD**

**NORME
INTERNATIONALE**

Electrotechnical products – Determination of levels of six regulated substances (lead, mercury, cadmium, hexavalent chromium, polybrominated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers)

Produits électrotechniques – Détermination des niveaux de six substances réglementées (plomb, mercure, cadmium, chrome hexavalent, diphenyles polybromés, diphenyléthers polybromés)

Presentazione spettrometro XRF portatile

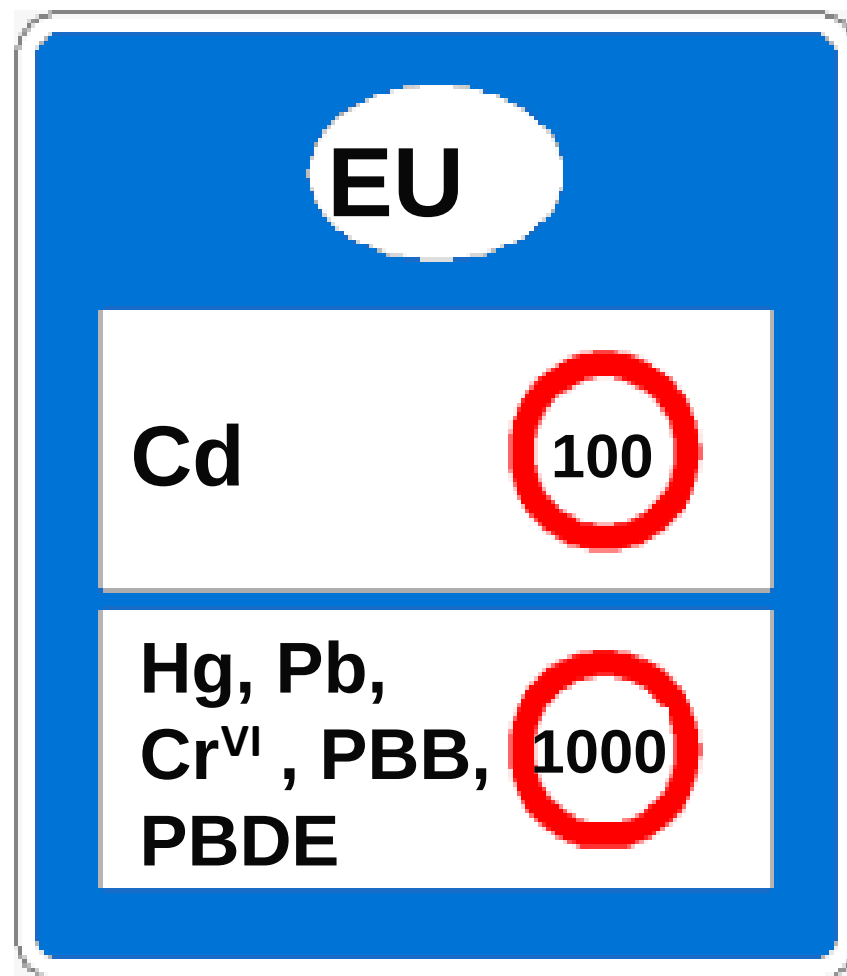
All'interno della norma, oltre ad essere descritti i requisiti necessari che lo spettrometro XRF deve rispettare (presenti in questo strumento), si indicano gli elementi da analizzare e come interpretare i dati ottenuti.

Gli elementi sono 5:

Bromo, simbolo Br, limite 300 ppm . Presente come elemento nei composti bifenili polibromurati (PBB) e eteri di difenile polibromurati (PBDE). Vengono aggiunti ai polimeri plastici per ottenere proprietà ignifughe.

Cadmio, simbolo Cd, limite 100 ppm. Utilizzato prevalentemente nelle batterie ricaricabili, come protezione alla corrosione e usura di componenti metallici e in alcuni casi come pigmento o stabilizzante in vernici.

Nota 1% = 10000 ppm (parti per milione)



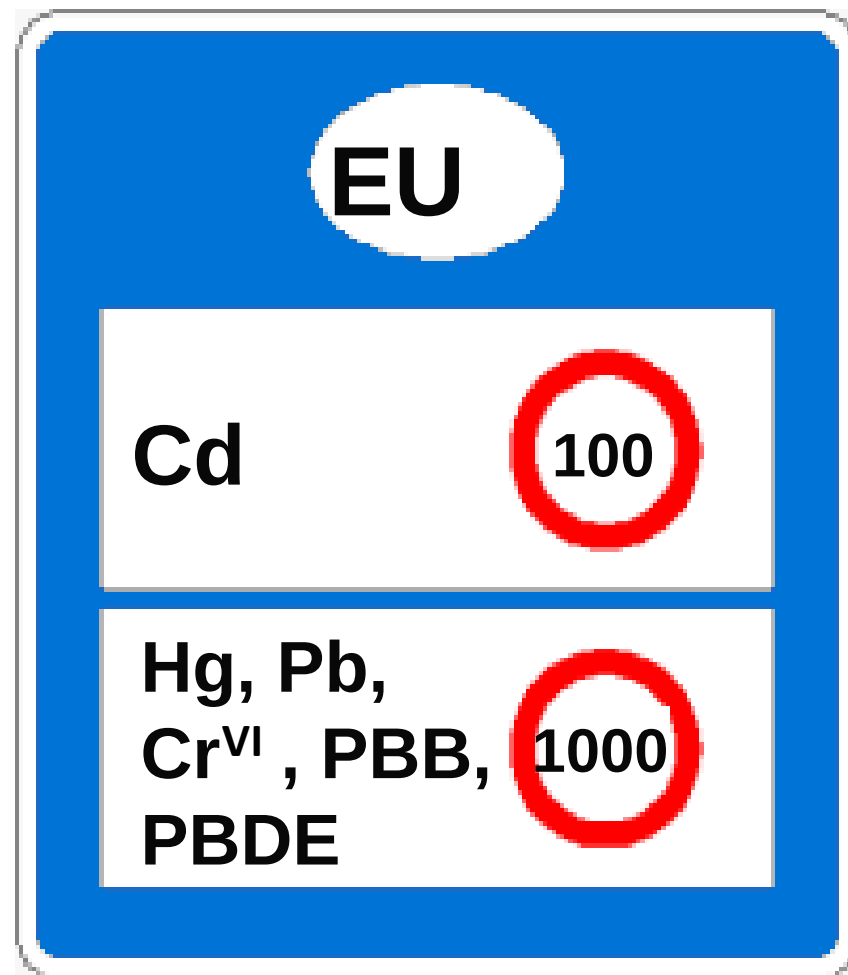
Presentazione spettrometro XRF portatile

Cromo esavalente, simbolo Cr^{VI} , limite 1000 ppm, agente cancerogeno. Utilizzato in trattamenti di cromatura e nella passivazione della zincatura elettrolitica, su componenti ferrosi e non ferrosi, per evitare la corrosione e l'usura delle superfici. Residuo nella concia del pellame.

Mercurio, simbolo Hg, limite 1000 ppm. Viene utilizzato in particolari termostati, lampade a scarica di mercurio, pigmento in vernici.

Piombo, simbolo Pb, limite 1000 ppm. Usato nelle saldature dei componenti sui circuiti stampati o presente in materiale plastico e/o similpelle o pigmento nelle vernici.

Nota 1% = 10000 ppm (parti per milione)



Presentazione spettrometro XRF portatile

Lo schema che rappresenta la norma è il seguente:

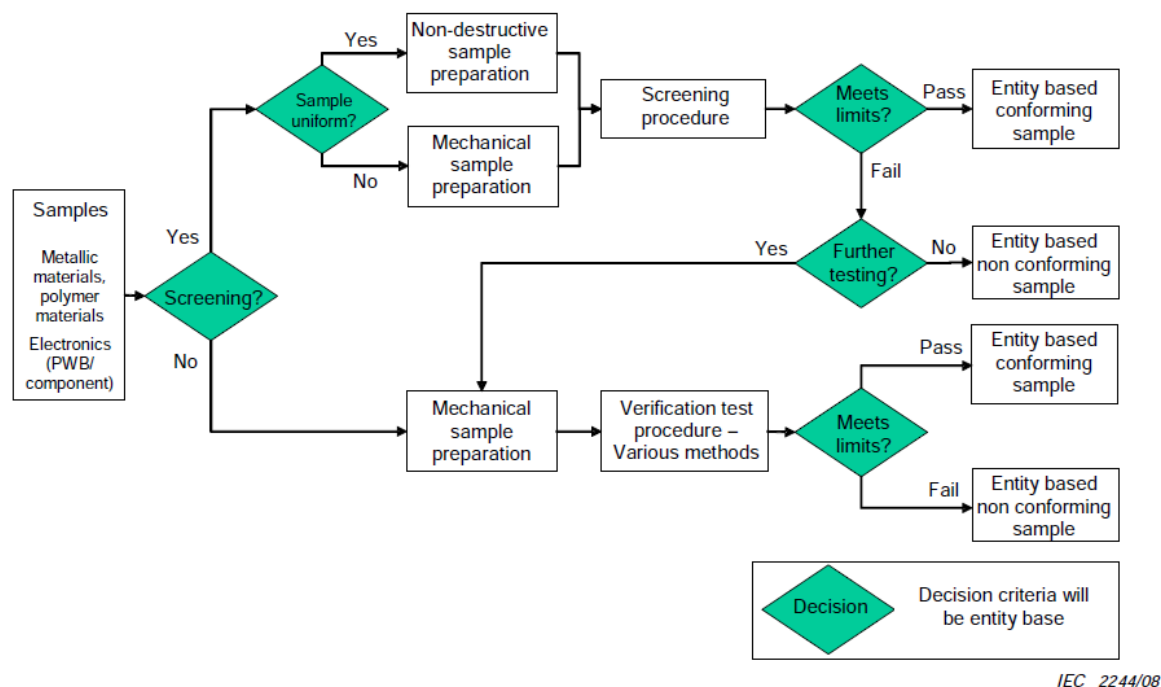


Figure 1 – Flow chart of the test methods

Presentazione spettrometro XRF portatile

Lo spettrometro XRF viene utilizzato per la procedura di screening non distruttivo del campione.

L'analisi dei 5 elementi viene confrontata dal software con i valori limite della norma riportati nella seguente tabella:

Elemento	Sotto il limite	Inconclusiva	Sopra il limite
	Zona verde < Limite -30%	Zona grigia Limite +/- 30%	Zona rossa > Limite + 30%
Br	$X < 300 - ES$		
Cd	$X < 70 - ES$	$70 - ES < X < 130 + ES$	$X > 130 + ES$
CrVI	$X < 700 - ES$		
Hg	$X < 700 - ES$	$700 - ES < X < 1300 + ES$	$X > 1300 + ES$
Pb	$X < 700 - ES$	$700 - ES < X < 1300 + ES$	$X > 1300 + ES$
Azione	NON PERICOLOSO	ULTERIORE ACCERTAMENTO	PERICOLOSO

Valori in ppm, ES = errore strumentale (3sigma rumore di fondo)

Presentazione spettrometro XRF portatile

Ad ogni misura possiamo avere 3 tipi di risultato:

Below Limit (passa), colorazione verde. Quando tutti e 5 gli elementi sono al di sotto del 30% del valore limite, tenuto conto anche dell'errore strumentale di misura. Campione NON PERICOLOSO

Inconclusive (inconcludente), colorazione gialla. Quando almeno uno tra Br e Cr supera il limite -30% oppure almeno uno tra Cd, Hg e Pb ha valore compreso nell'intervallo limite +/- 30%, tenuto conto anche dell'errore strumentale di misura. Si procede con ulteriore analisi con opportuna tecnica analitica come riportato nella norma.

Above Limit (fallito), colorazione rossa. Quando almeno uno tra Cd, Hg e Pb ha valore superiore al limite +30%, tenuto conto anche dell'errore strumentale di misura. Campione PERICOLOSO

Presentazione spettrometro XRF portatile

RoHS (Polymer)				
PVC Blank				
Below Limit				
	Conc.	LL	UL	
Cr	<67	700		
Br	<5	300		
Cd	<22	70	130	
Hg	<6	700	1300	
Pb	<10	700	1300	
 Ready to measure (PP4)				
				
				

RoHS: Polymer				
ABS QC				
Inconclusive				
		Conc.	LL	UL
Cr		477	688	
Br		227	297	
Cd	?	90	55	145
Hg		418	694	1306
Pb		471	691	1309
 Ready to measure (Thick Film)				
   				

RoHS: Polymer				
ABS 4				
Above Limit				
		Conc.	LL	UL
Cr		47	694	
Br	?	922	294	
Cd	>	173	55	145
Hg		26	697	1303
Pb		10	694	1306
 Ready to measure (Thick Film)				
				
				

Naturalmente questa è una analisi preliminare. La parola definitiva spetta al laboratorio

La preparazione del campione per l'analisi XRF

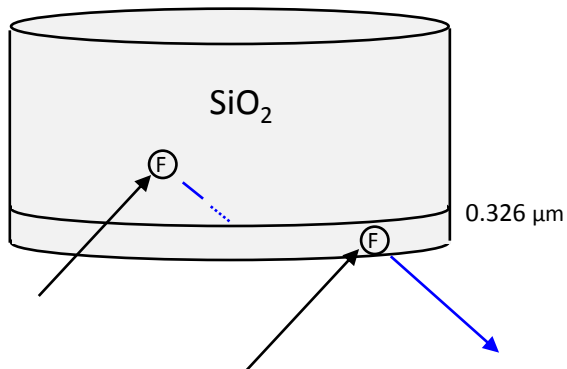
Due domande chiave!

- Il mio campione è rappresentativo di tutto il materiale?
- Il mio spettro è rappresentativo dell'intero campione?

La profondità di penetrazione

Determinazione degli elementi leggeri con XRF: è possibile?

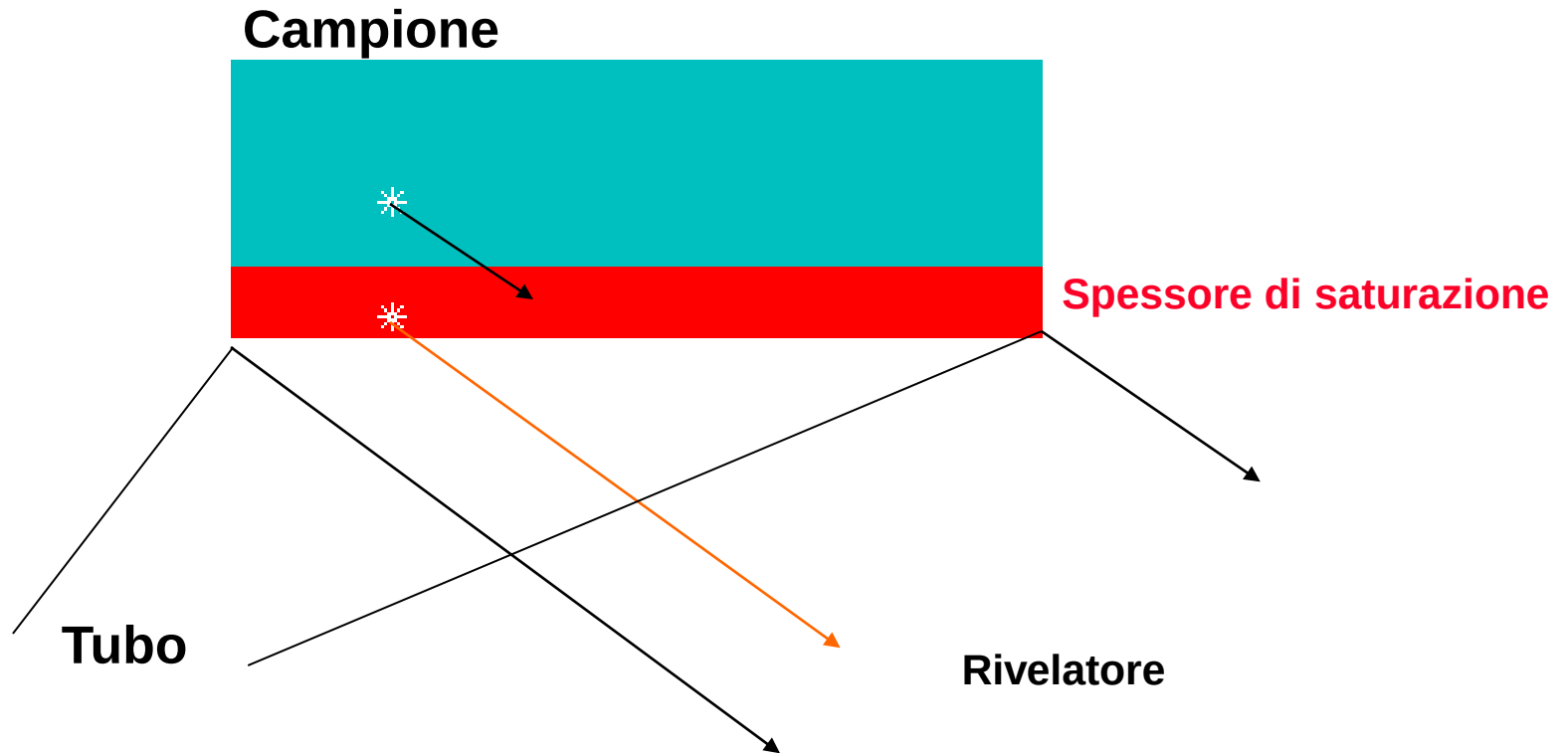
Quarzo



Profondità di penetrazione

F	0.326	μm
O	0.305	μm
N	0.29	μm
C	0.136	μm
B	0.06	μm
Be	0.045	μm

I raggi X „vedono“ solo una piccola parte di campione!



Lo strato di saturazione deve essere rappresentativo dell'intero campione.

L'attenuazione dei raggi X

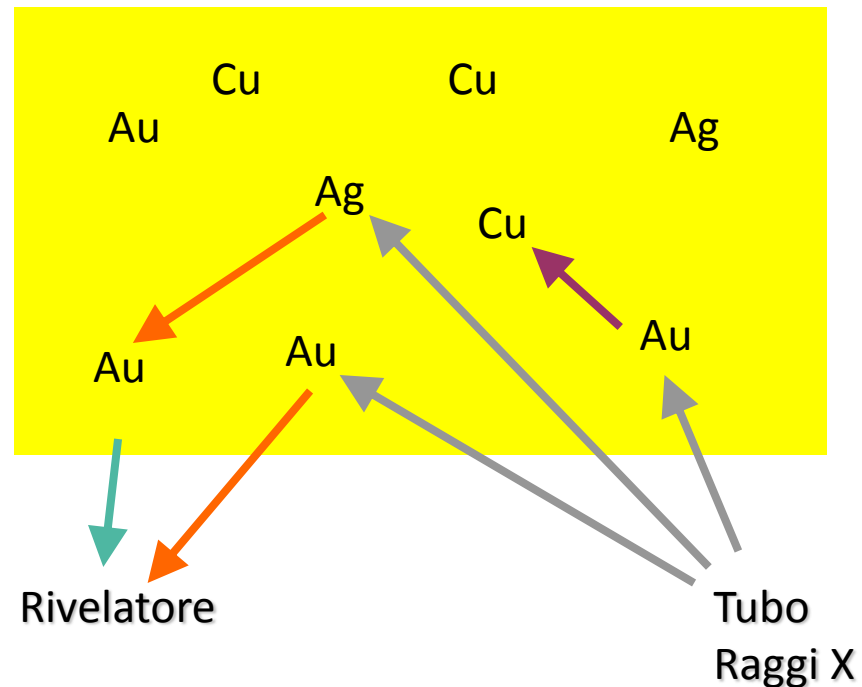
Attenuazione dei raggi-X (10% dell'intensità originale)

Elemento	Energia fotone	CH ₂	Al	SiO ₂	CaO	Fe
Na	1000 eV	4 µm	5 µm	2 µm	2 µm	0.2 µm
Ca	3700 eV	140 µm	14 µm	19 µm	75 µm	7 µm
Fe	6400 eV	1000 µm	70 µm	90 µm	50 µm	30 µm
Cd	23200 eV	24 mm	2.8 mm	4.6 mm	1.6 mm	0.13 mm

L'effetto matrice

Determinazione dell'oro in un anello

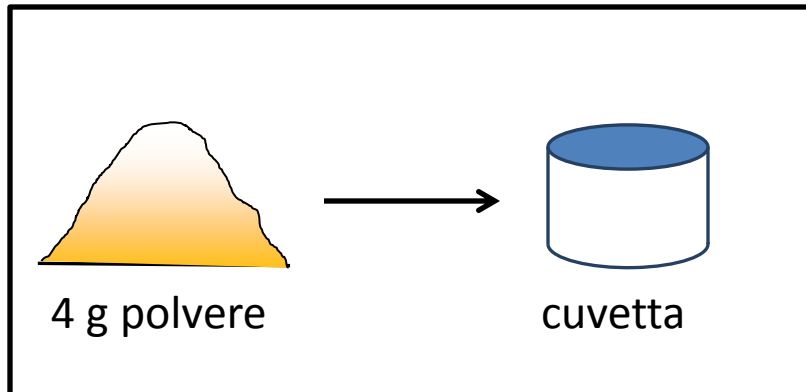
Effetto matrice: → Arricchimento / → Assorbimento



Preparazione del campione

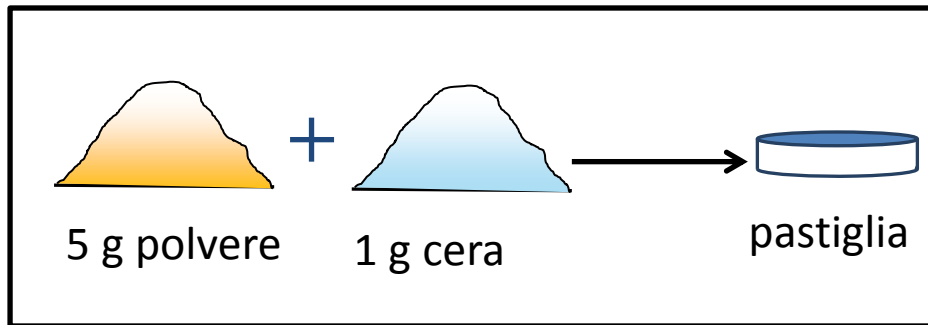
- Polvere sciolta
- Pastiglie pressate
- Perle fuse

Polvere sciolta in cuvetta



- Macinare il campione ($< 60 \mu\text{m}$)
- Utilizzare una bilancia
- Pressare un pò la polvere per ottenere una superficie migliore
- Misurare
- Considerare l'influenza della pellicola
 - spessore
 - contaminazione

Polvere preparata come pastiglia pressata



- Macinare il campione ($< 60 \mu\text{m}$)
- Mescolare il campione con un opportuno legante, ad es. cera
- Porre il campione nell'apposito stampo e pressare:
 - $\sim 15 \text{ t}$
 - 2 min.
- Misurare

Campioni in polvere preparati come perle fuse

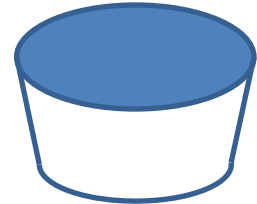


0,7 g polvere

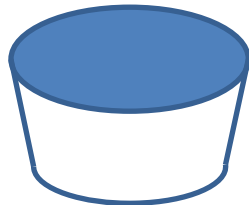
+



6 g $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$



Crogiolo per fusione



crogiolo

+

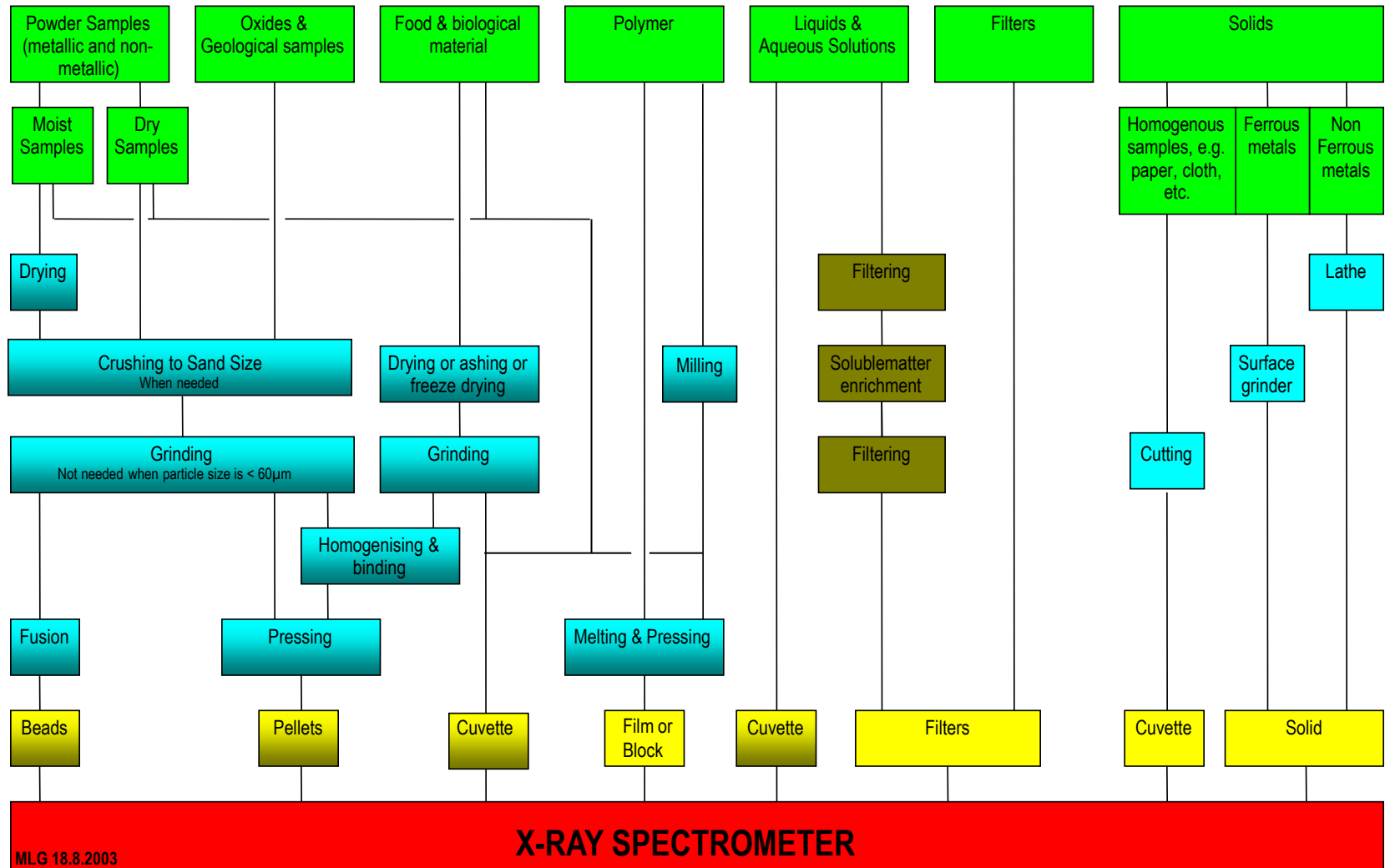


fiamma



Perla fusa / vetrificata

Schema per la preparazione campione



Asciugara, essiccazione e incenerimento



220 °C

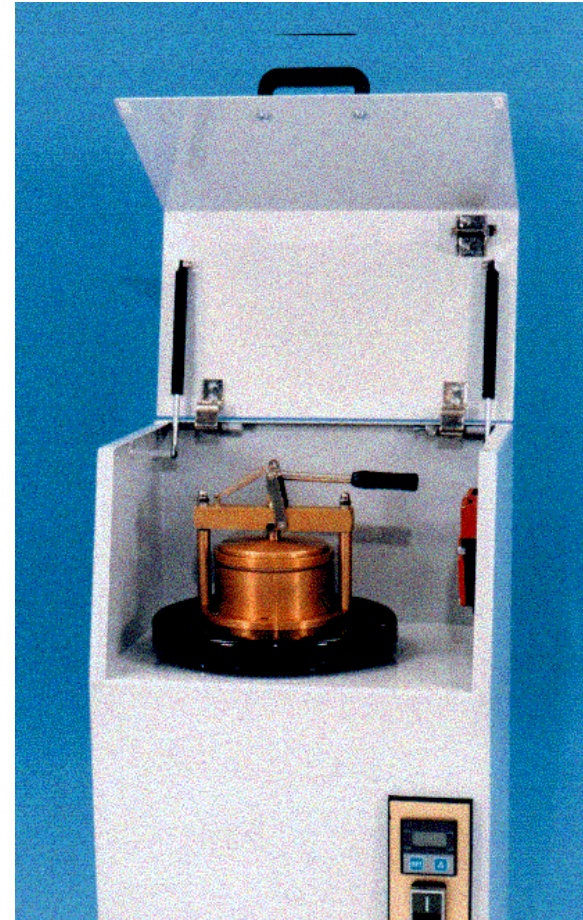
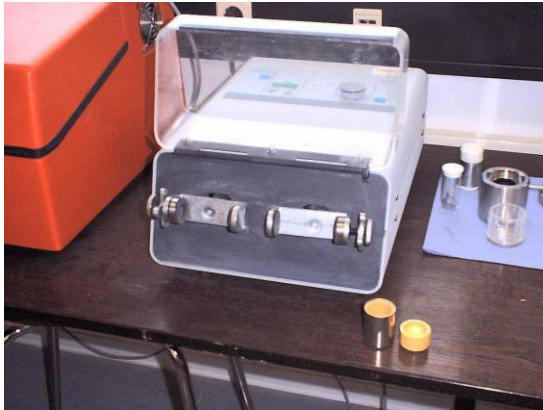


1200 °C

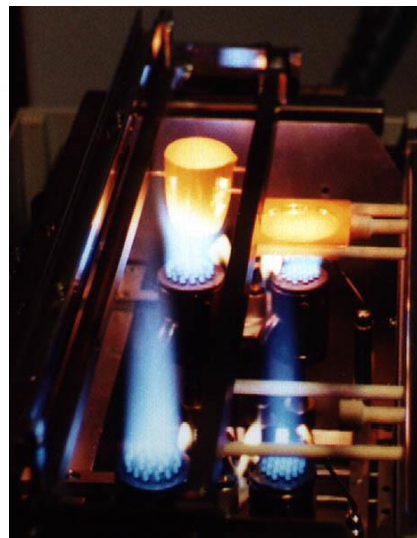
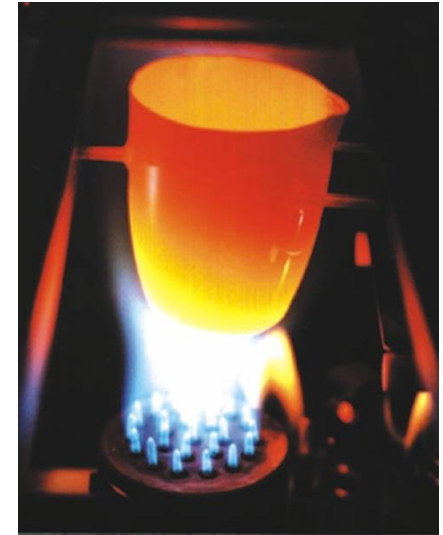
Frantumazione



Macinazione e omogeneizzazione



Fonditrice



Pressatura



20 Tonn Pressa

Stampi



Macinazione di un campione di polimero



**Polymer
recycling
material**



**Particle
Size
4mm**

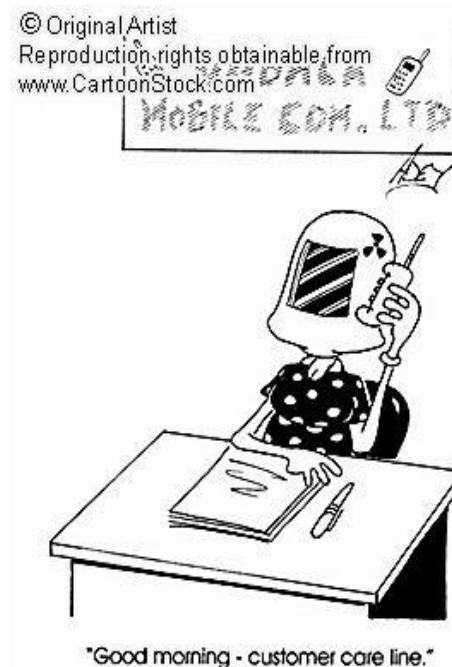


**particle
size
0.5mm**

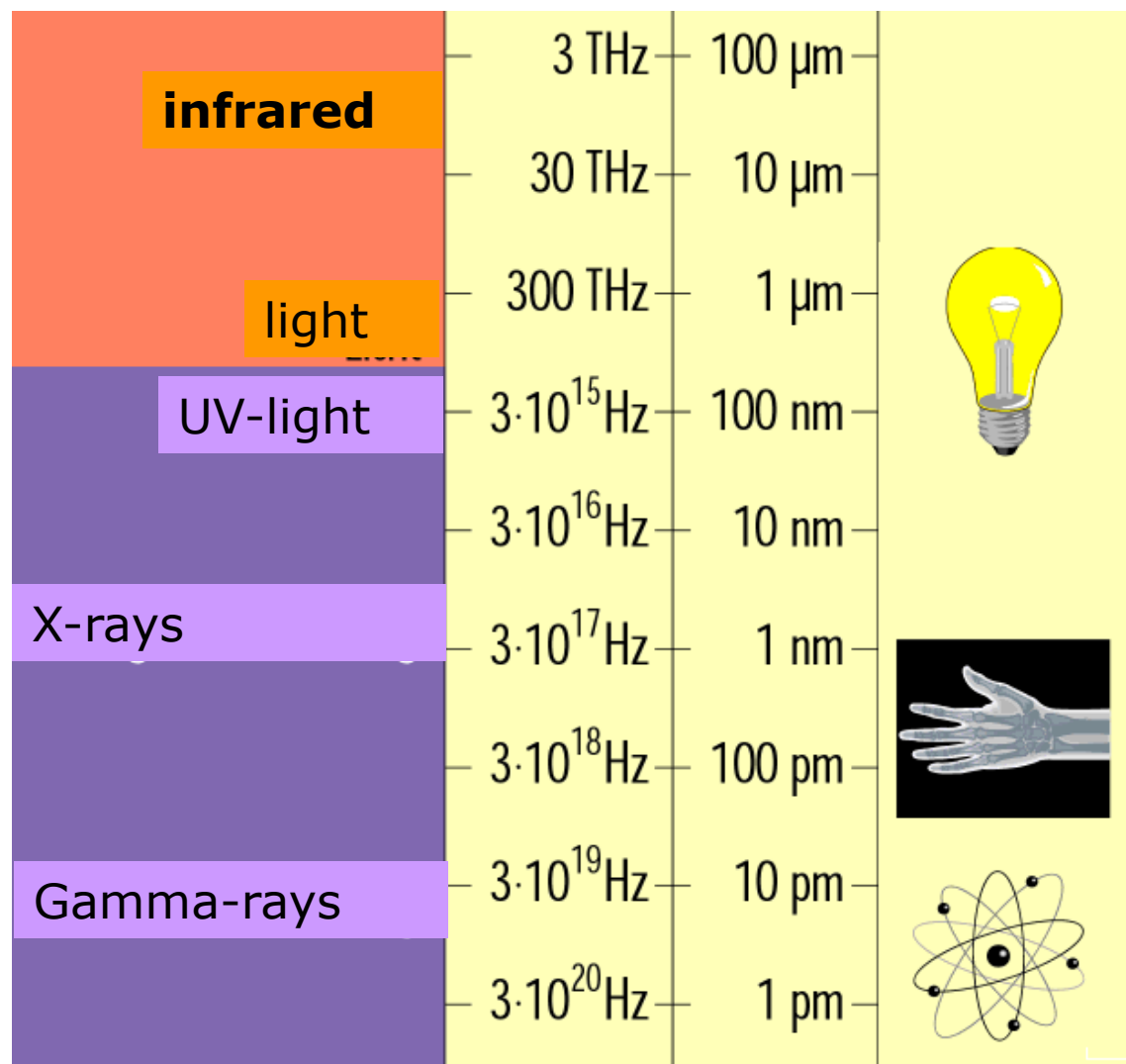
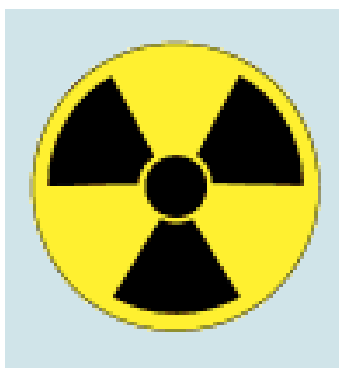


Radioprotezione

Consigli per l'utilizzo in sicurezza di apparecchi XRF



Tipologie di radiazione



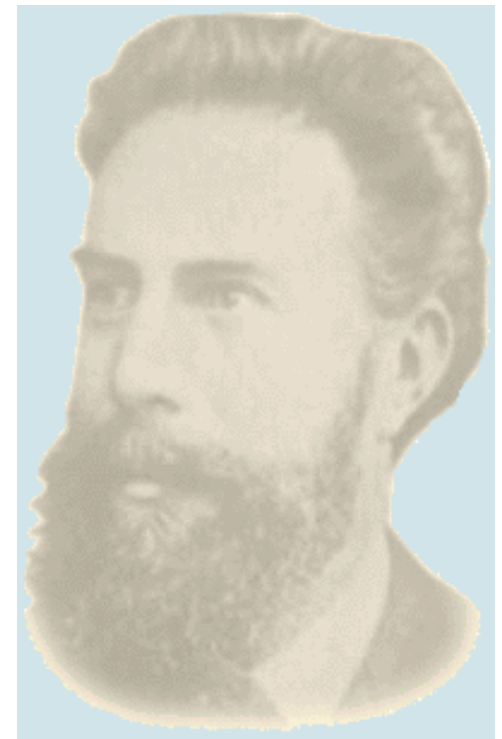
Cosa si intende per radiazione ionizzante / Raggi X?

X-rays:

According to the „regulations on x-rays“ x-rays are an electromagnetically radiation with a energy between 5keV and 1MeV.

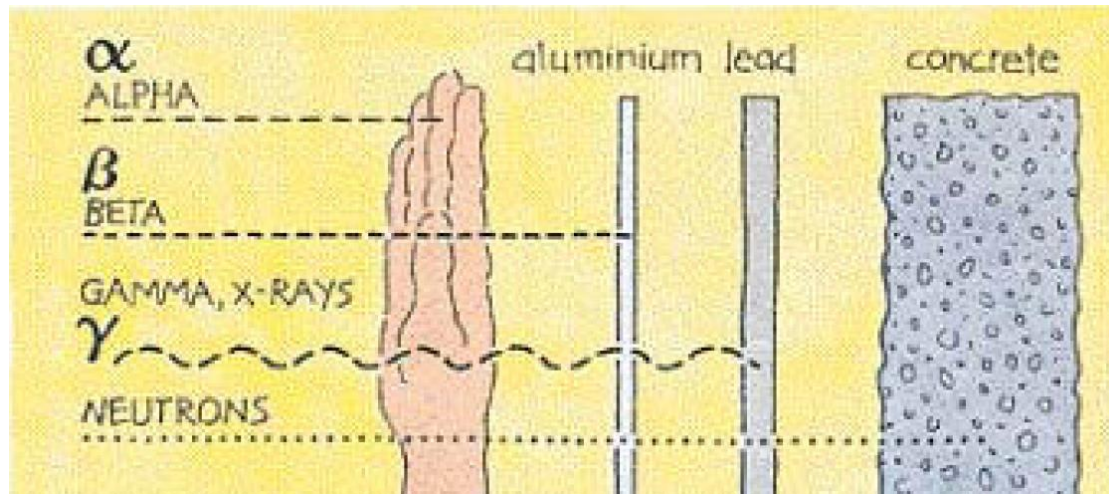
(So the radiation of the ^{55}Fe -source with $\sim 5,9$ keV also belongs to this category.)

The radiation falls only in the „regulation on x-rays“-category if it results from tubes or electromagnetic interferences (e.g. during the welding).



Come la radiazione interagisce con la materia?

- **ALPHA:** neutron and proton; 2-8 cm in air
- **BETA:** electron and positron; 0-10 m in air
- **GAMMA:** electromagnetic radiation; 100 m in air
- **X-RAYS:** electromagnetic radiation; 100 m in air



....e come si misura?

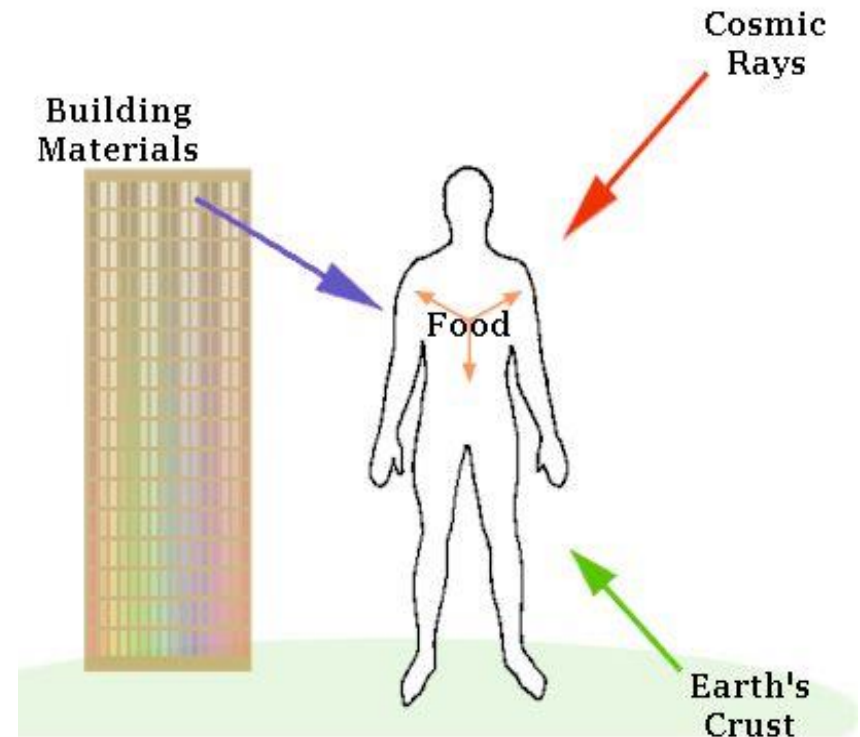


....e quanto dovrei misurare?

a.) Natural radiation sources

- Cosmic: altitude and latitude
- Terrestrial: geographically
- Food: for example: brazil nuts; cereals; teas; liver and kidney; flours; peanut butter; chocolates; biscuits; cheese; vegetables

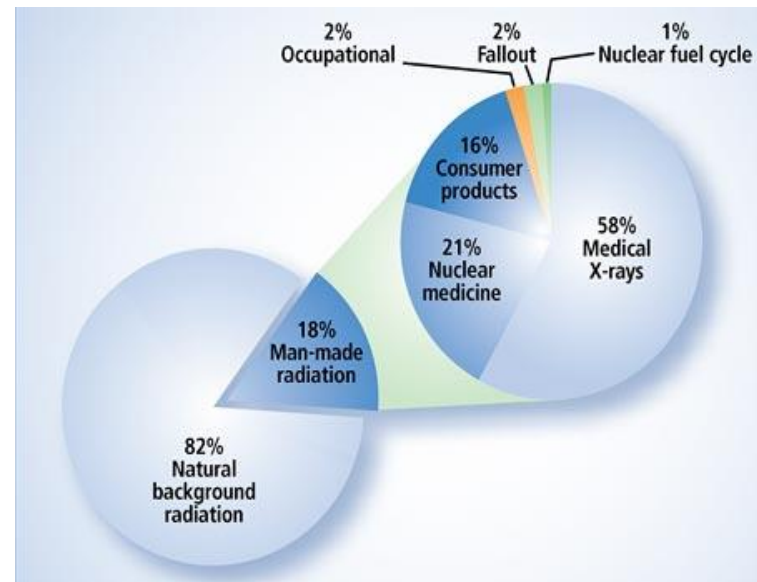
NATURAL BACKGROUND: ~1 mSv/a



....e quanto dovrei misurare?

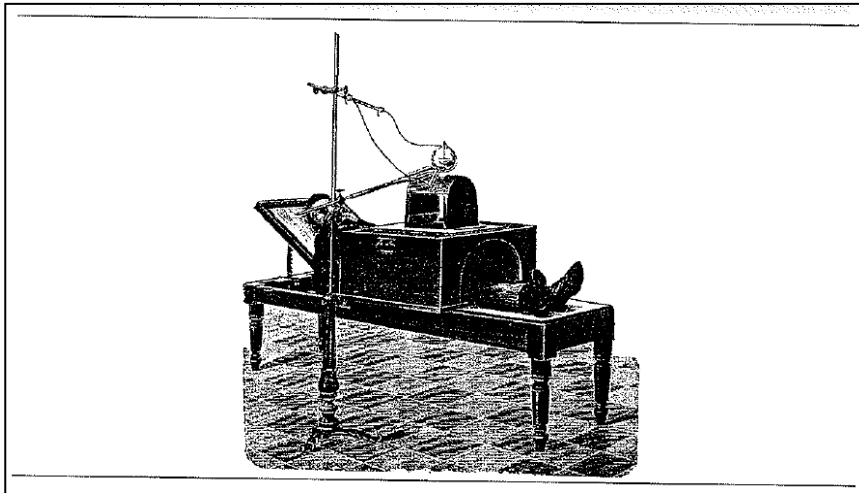
b.) Man-made radiation

- Medical X-rays:
770 $\mu\text{Sv}/\text{yr}$
- Fall-out from weapons testing:
40 $\mu\text{Sv}/\text{yr}$
- Consumer products:
10 $\mu\text{Sv}/\text{yr}$



ANNUAL DOSE RATE : ~2 mSv/a

....e come proteggersi?



„Radiation protection“ 1899



Radiation examination 1906

Regole per lavorare in sicurezza!

Tempo

- La dose aumenta con il tempo di esposizione

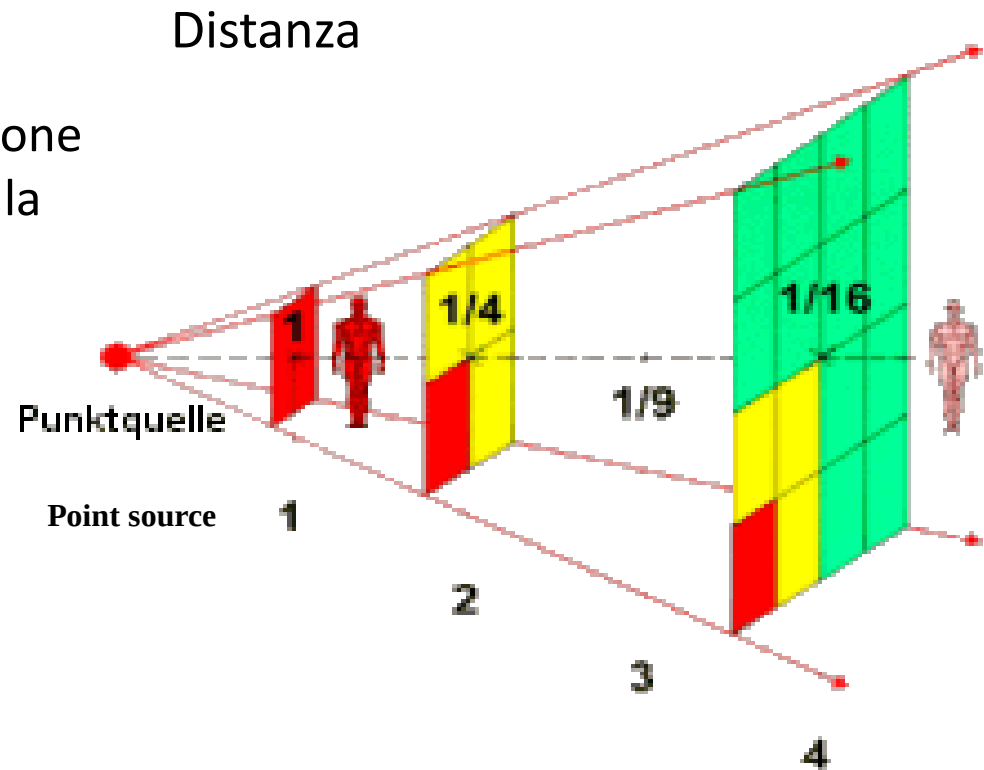
$$D \sim t$$



Regole per lavorare in sicurezza!

- La dose diminuisce con funzione quadratica all'aumentare della distanza

$$D \sim 1/r^2$$

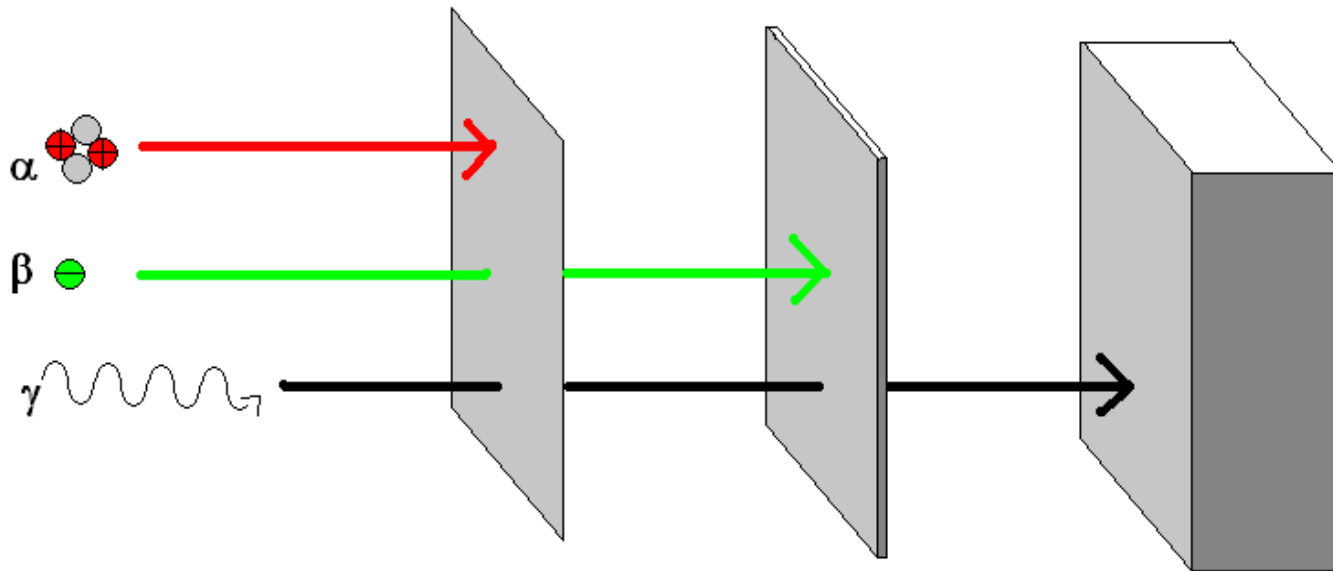


Regole per lavorare in sicurezza!

Schermatura

- La dose diminuisce esponenzialmente all'aumentare dello spessore dello schermo

$$D = D_0 \exp(-\mu d)$$



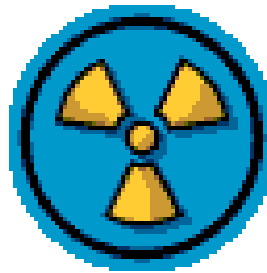
Regole per lavorare in sicurezza!

Schermatura

Non rimuoverla!!

Tempo di permanenza

Il minore possibile



Istruzione/Formazione

Distanza

La maggiore possibile

Etichette/Segnali

Sistemi di blocco

Utilizzo dello strumento

(parte pratica dal vivo)

- Parti che lo compongono
- Sostituzione pellicola prolene
- Batteria
- Accensione
- ICAL
- Scelta del metodo
- Misura
- Descrizione icone

Presentazione spettrometro XRF portatile

Caratteristiche tecniche

- Peso 1,64 kg
- Computer palmare integrato con software per il controllo completo dello spettrometro, elaborazione e archiviazione dei dati
- Funzione ICAL: sfruttando la composizione nota dell'otturatore, che blocca i raggi X in uscita quando non si è a contatto con il campione, lo strumento procede sia in manuale che in automatico alla sua auto-calibrazione, liberando l'operatore da scelte decisionali e mantenendo lo strumento stabile ed affidabile ad ogni misura
- Due batterie, sufficienti ognuna per circa 3 ore di utilizzo continuo
- Porta USB per la trasmissione dei dati ed il collegamento ad unità esterne
- Bluetooth per il collegamento wireless ad una stampante o per la trasmissione dei dati.
- Fondina a cintura per lo strumento e la batteria
- Guarnizione e finestra di sicurezza, sostituibili senza l'ausilio di utensili.
- Sistema video per l'individuazione esatta del punto di analisi. L'immagine video può essere archiviata con l'analisi.
- Possibilità di collegarla alla stazione fissa e a personal computer esterno per scarico dei dati memorizzati e utilizzo fisso in laboratorio.

Concludendo:

I dati affidabili sono risultati...

La nostra società quotidianamente prende decisioni basandosi su dati provenienti da analisi e misure fisiche e chimiche.

Queste decisioni possono avere carattere legale, medico, ambientale, commerciale.... e sono strettamente connesse a ognuno di noi.

