# Spettrometri XRF portatili per applicazioni nei Beni Culturali

**Alessandra Gianoncelli**

*alessandra.gianoncelli@elettra.trieste.it*

# Perché la Fluorescenza a raggi X per i Beni Culturali?

- è una tecnica non distruttiva – danneggia il campione e può essere effettuata in aria senza preparazione del campione
- campioni facilmente maneggiabili
- la strumentazione è relativamente poco costosa
- è possibile realizzare strumenti portatili da utilizzare direttamente sul campo
- fornisce analisi qualitative in pochi minuti
- i raggi X sono stati usati ormai da anni come tool diagnostico in diversi campi (medico...)

# Cos'è la Fluorescenza a raggi X?

- Metodo basato sull'emissione di raggi X
- L'energia del fotone X incidente è dello stesso ordine di grandezza delle energie di legame degli elettroni più legati al nucleao
- Analisi veloce e semplice: l'energia di legame dei core electrons cresce monotonicamente con il numero atomico (Moseley law)
- Tecnica puramente elementare (l'informazione sullo stato chimico è ottenuta raramente)

# Overview sulle tecniche di analisi

**Immagine scientifica** →

Esame visivo - Microscopia – Fotografia - Radiografia – Scanning electron microscopy

**Analisi elementare** →

Ion beam analysis - Scanning electron microscopy SEM-EDS - μ-fluorescenza X - ICP-AES

**Analisi strutturale** →

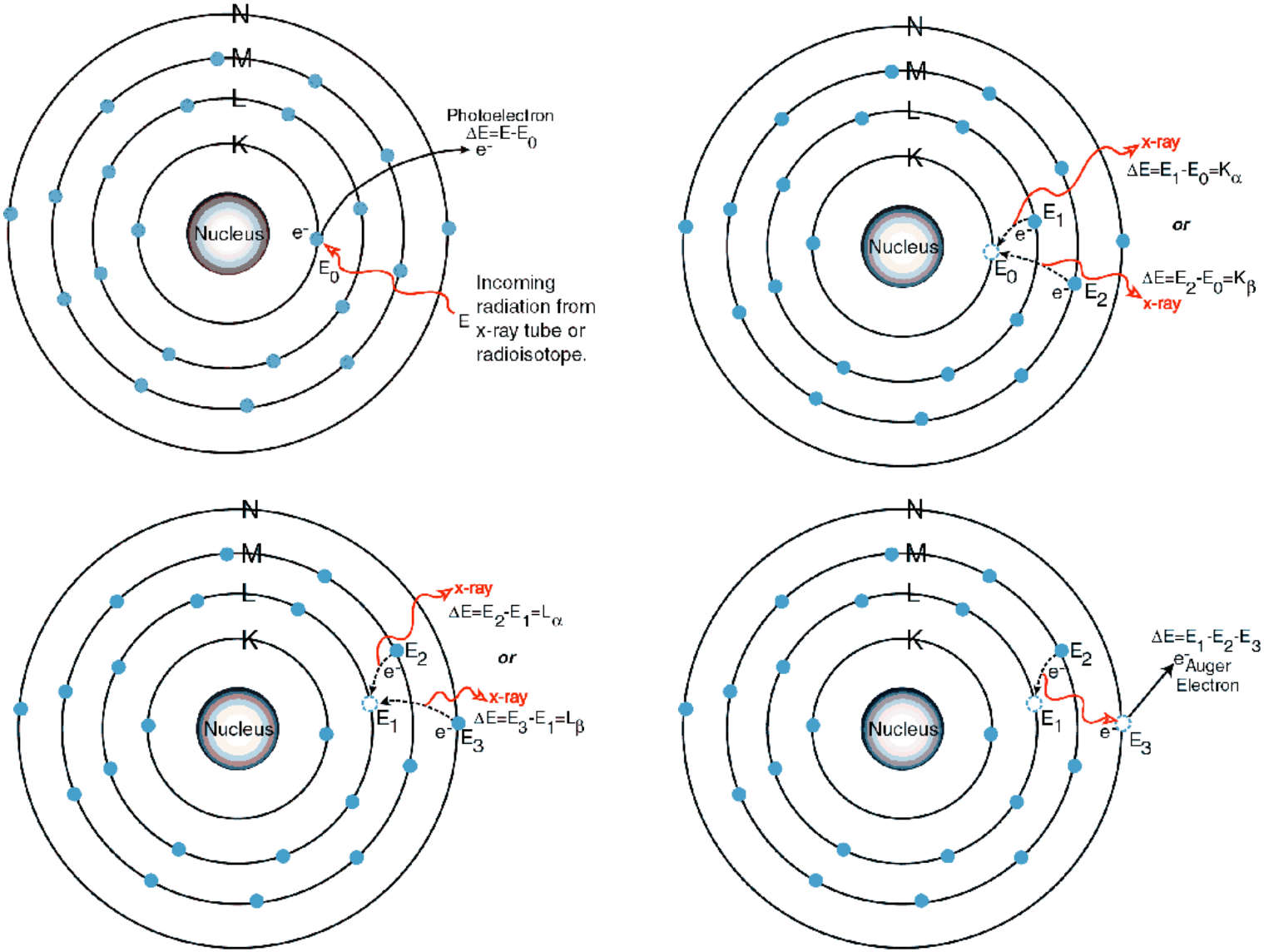
Cromatografia in fase gassosa – spettrometria di massa
Diffrazione X
Spettroscopie IR e Raman

**Datazione** →

Termoluminescenza – Dendrocronologia – AMS carbon-14

Courtesy of J-C Dran, C2RMF

# X-ray fluorescence



# Diseccitazione

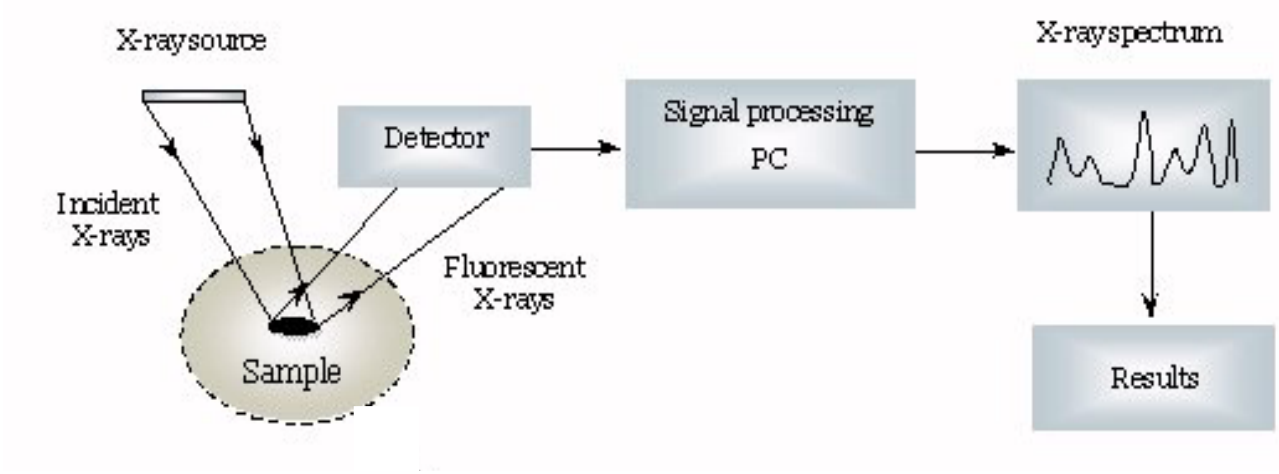
Esistono due meccanismi di diseccitazione a seguito dell'assorbimento del fotone X incidente:

- Fluorescenza X - XRF:
- Un elettrone dei livelli energetici più esterni colma la lacuna, causando l'emissione di un fotone di ben determinata energia.

- Effetto Auger:
- Un elettrone di un livello energetico più esterno colma la lacuna e un secondo elettrone viene emesso

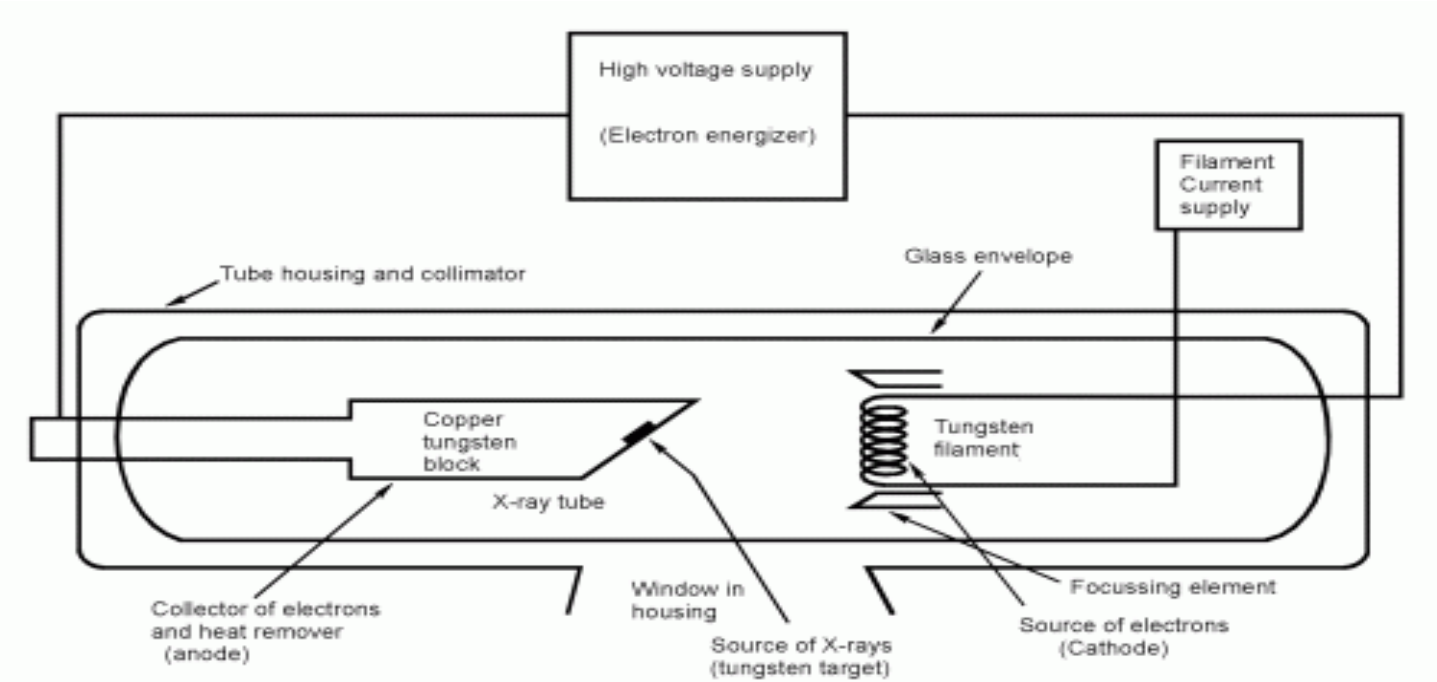
Nell' hard x-ray regime (> 2 keV), è più probabile che avvenga l'emissione di un fotone XRF piuttosto che emissione Auger, mentre il fenomeno Auger domina a basse energie

# Sistema XRF

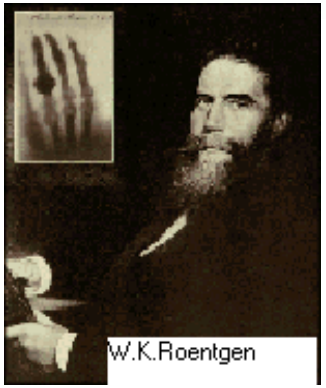



- Sorgente: raggi X
- Detector: stato stato (Ge, Si), fotomoltiplicatore
- Signal processing: preamplifier + filter shaping + multichannel analyser
- PC + analysis software (qualitative and quantitative)

# X-ray tubes



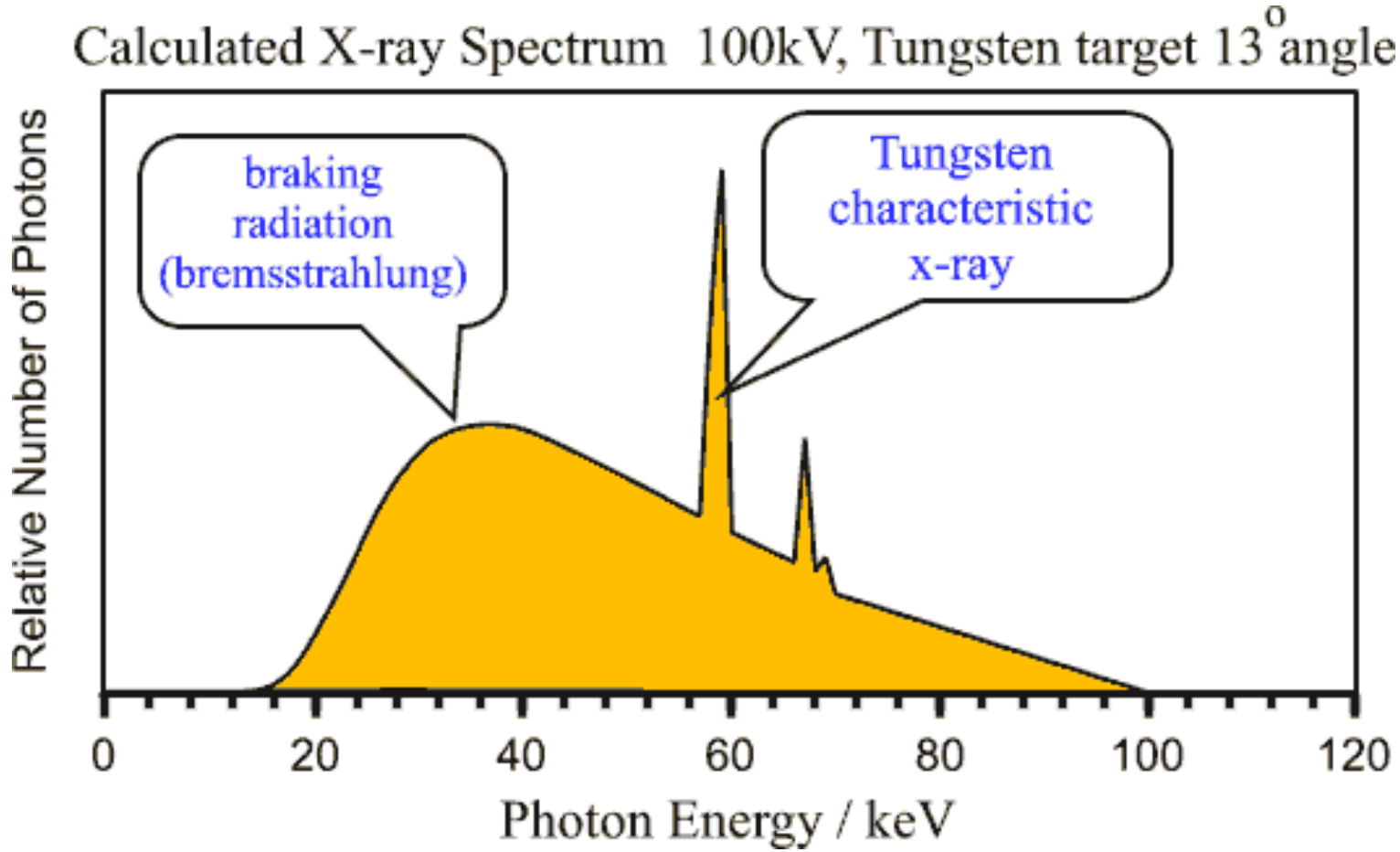

Components of an x-ray machine



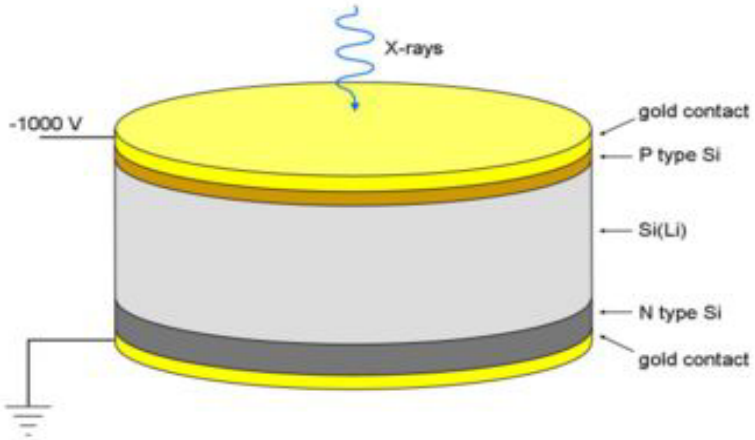

Gli elettroni sono emessi dal filamento e sono accelerati da una differenza di potenziale.
Quando urtano l'anodo producono emissione di raggi X:
- emissione di fotoni alle linee caratteristiche del materiale dell'anodo o target
- Spettro continuo: radiazione di bremstralunhg o frenamento

# Spettro di emissione di un tubo a raggi X

- I raggi X sono radiazione elettromagnetica di bassa lunghezza d'onda;
- Possono essere prodotti rallentando elettroni o da salti energetici tra le shell elettroniche degli atomi.

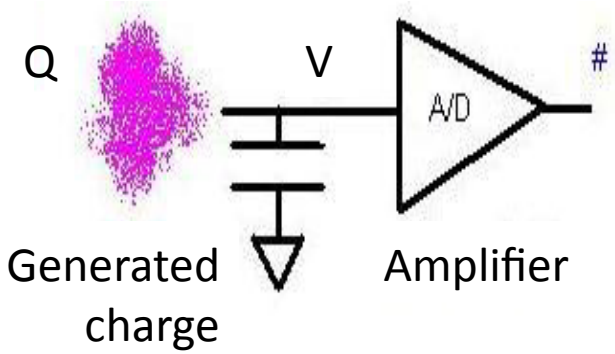


# Rivelatori XRF




- Fotomultiplicatori, rivelatori allo stato solido (Si, Ge, CdTe...), CCD...

- Rivelatori allo stato solido:
  - Gli elettroni incidento generano coppie elettrone-lacune nel semiconduttore
  - La carica generata è proporzionale all'energia del fotone incidente

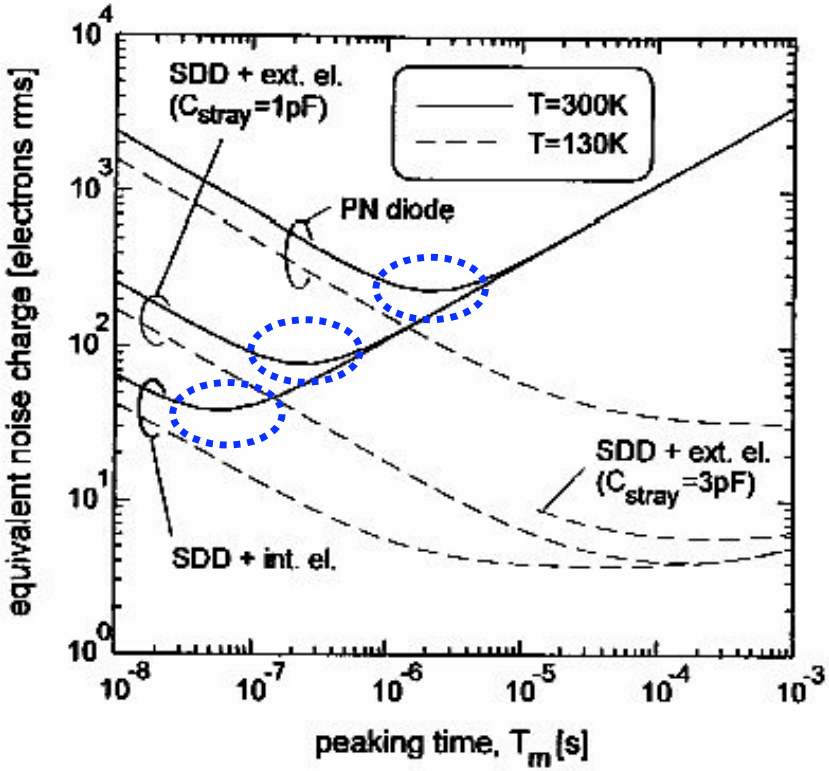



Per migliorare il rapporto segnale/ rumore i rivelatori vengono raffreddati con:
- Azoto liquido – Si(Li)
- Sistema Peltier (PIN detector, SDD...)

# Silicon Drift Detectors o SDD

Invented in 1983 by E. Gatti (Politecnico di Milano) and P. Rehak (Brookhaven National Laboratory)

$p^+$



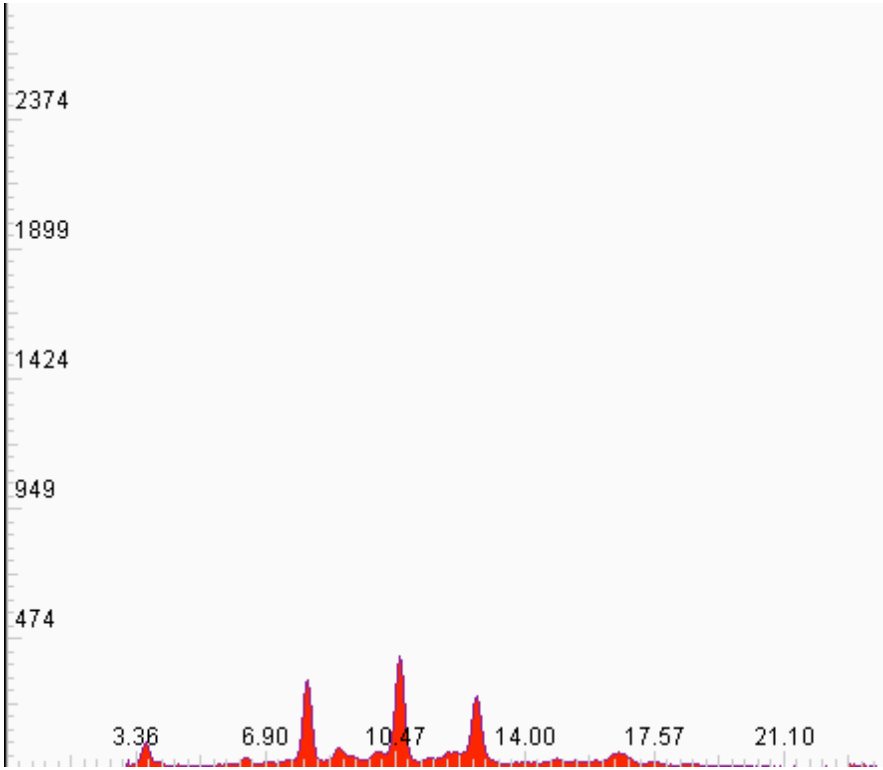

- Offre una buona risoluzione energetica a temperature vicine a quella ambiente (-20°C)
- Raffreddato con Peltier
- Ha uno shaping time minore rispetto ai diodi PIN → in grado di leggere count rate più elevati

- Ideale per strumentazioni portatili

Lo shaping ∃ an optimal shaping time

Shortest shaping time corresponding to minimum noise

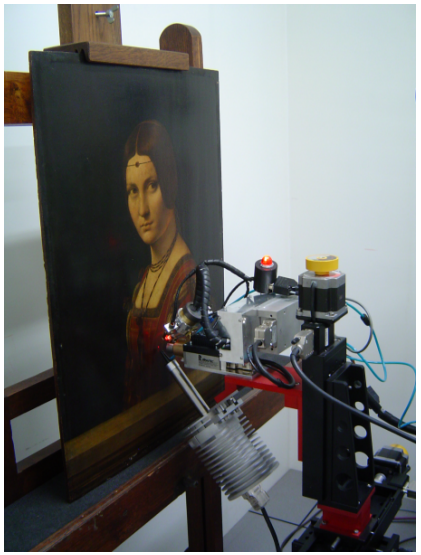
# Spettro XRF

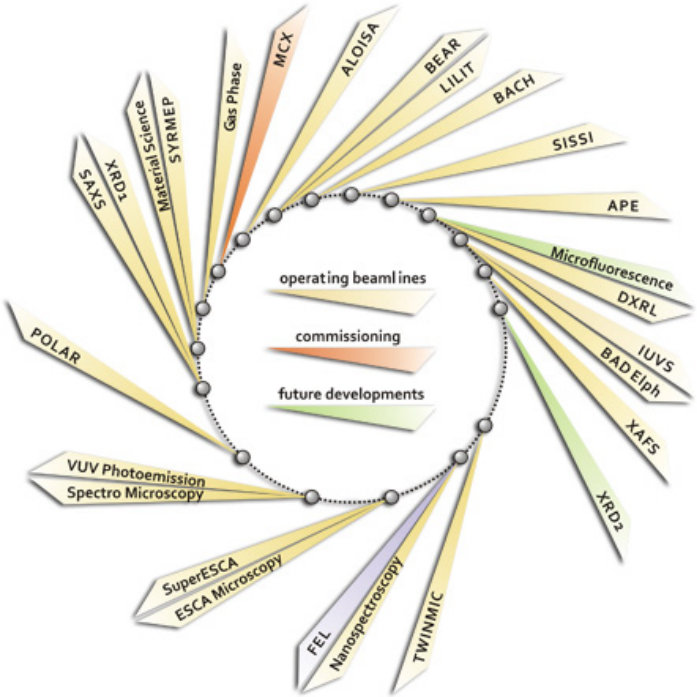


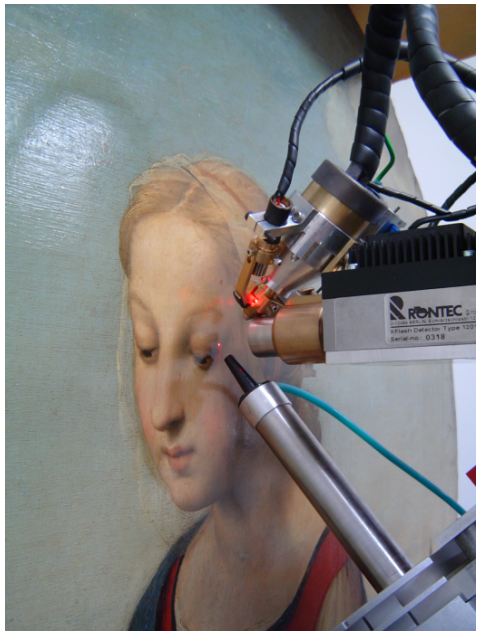

- Istogramma dove i conteggi sono rappresentati in funzione dell'energia
- Calibrazione in energia fatta con un campione noto, di cui si conoscono gli elementi chimici presenti
- Individuazione degli elementi chimici presenti utilizzando dei database in cui le energie di emissione di ogni elemento chimico sono tabulate

# Esempi di spettrometri XRF

- Spettrometri da laboratorio
- Spettrometri portatili
- Synchrotron facilities (www.elettra.trieste.it)







# Applicazioni della tecnica XRF

- * Archaeology
- * Biology / Biomedicine
- * Electronics
- * Environmental analysis
- * Foreign particle identification
- * Forensic science
- * Gemmology
- * Geology
- * Materials
- * Micro-electronics
- * Mineralogy
- * Museums
- * Pharmaceutics

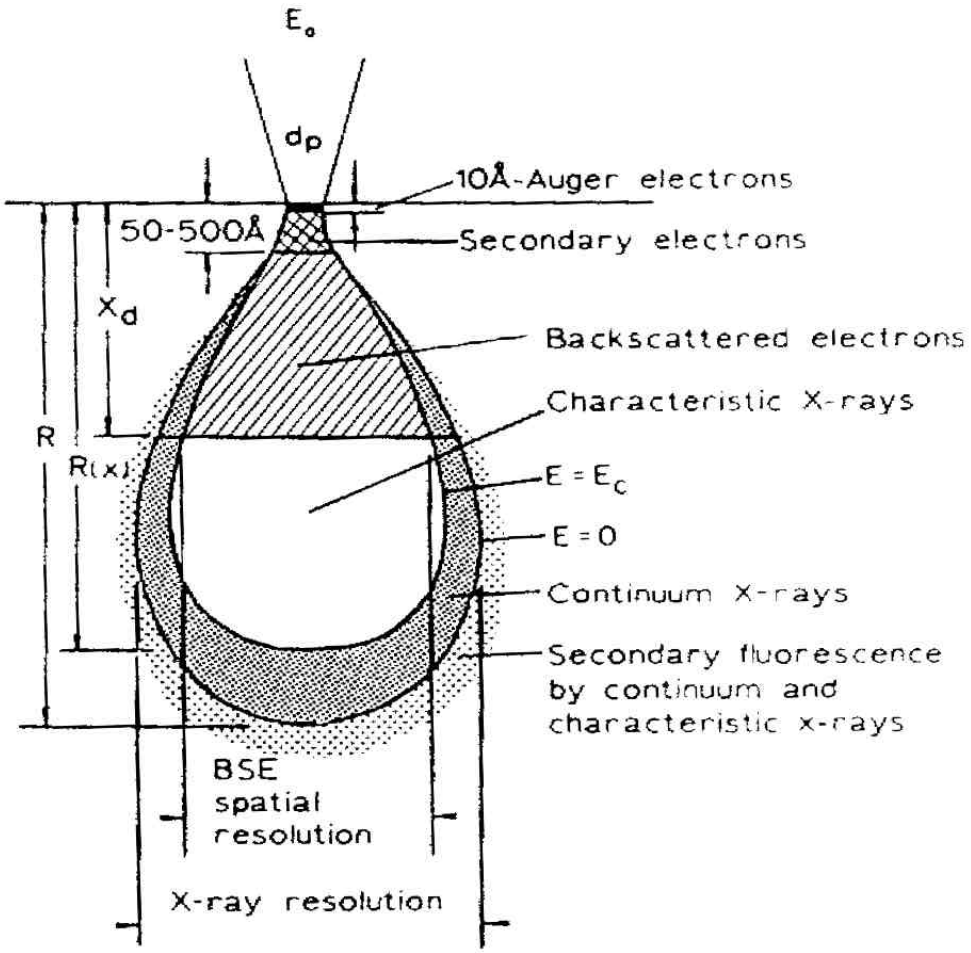
## Elements Detectable by Proton Induced X-ray Emission (PIXE

**PIXE Limits of Detection in PPM (unless noted otherwise)**

LODs based upon trace element analysis for 1g of solid material in high organic matrix, assuming no interferences.

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| H | | | | | | | | | | | | | | | | | He |
| Li | Be | | | | | | | | | | | B | C | N | O | F | Ne |
| Na 762 | Mg 175 | | | | | | | | | | | Al 68.8 | Si 39.0 | P 32.1 | S 22.0 | Cl 14.7 | Ar |
| K 12.2 | Ca 8.0 | Sc 2.9 | Ti 2.1 | V 1.09 | Cr 0.57 | Mn 0.5 | Fe 0.4 | Co 0.32 | Ni 0.22 | Cu 0.41 | Zn 0.55 | Ga 0.57 | Ge 0.66 | As 0.57 | Se 0.47 | Br 1.34 | Kr |
| Rb 1.87 | Sr 2.18 | Y 2.28 | Zr 2.76 | Nb 3.56 | Mo 4.12 | Tc 8.75 | Ru 12.6 | Rh 10.2 | Pd 10.8 | Ag 10.1 | Cd 11.6 | In 12.2 | Sn 9.39 | Sb 10.4 | Te 7.49 | I 7.54 | Xe |
| Cs 7.92 | Ba 5.28 | La 5.45 | Hf 1.02 | Ta 1.31 | W 0.88 | Re 1.68 | Os 1.34 | Ir 1.14 | Pt 1.13 | Au 1.51 | Hg 2.21 | Tl 1.69 | Pb 1.57 | Bi 1.85 | Po | At | Rn |
| Fr | Ra | Ac | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | Ce 3.78 | Pr 2.97 | Nd 2.47 | Pm 1.62 | Sm 1.54 | Eu 1.54 | Gd 1.16 | Tb 1.1 | Dy 1.21 | Ho 0.75 | Er 0.98 | Tm 0.85 | Yb 0.83 | Lu 0.82 | |
| | | | Th 6.12 | Pa | U 3.98 | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lr | |

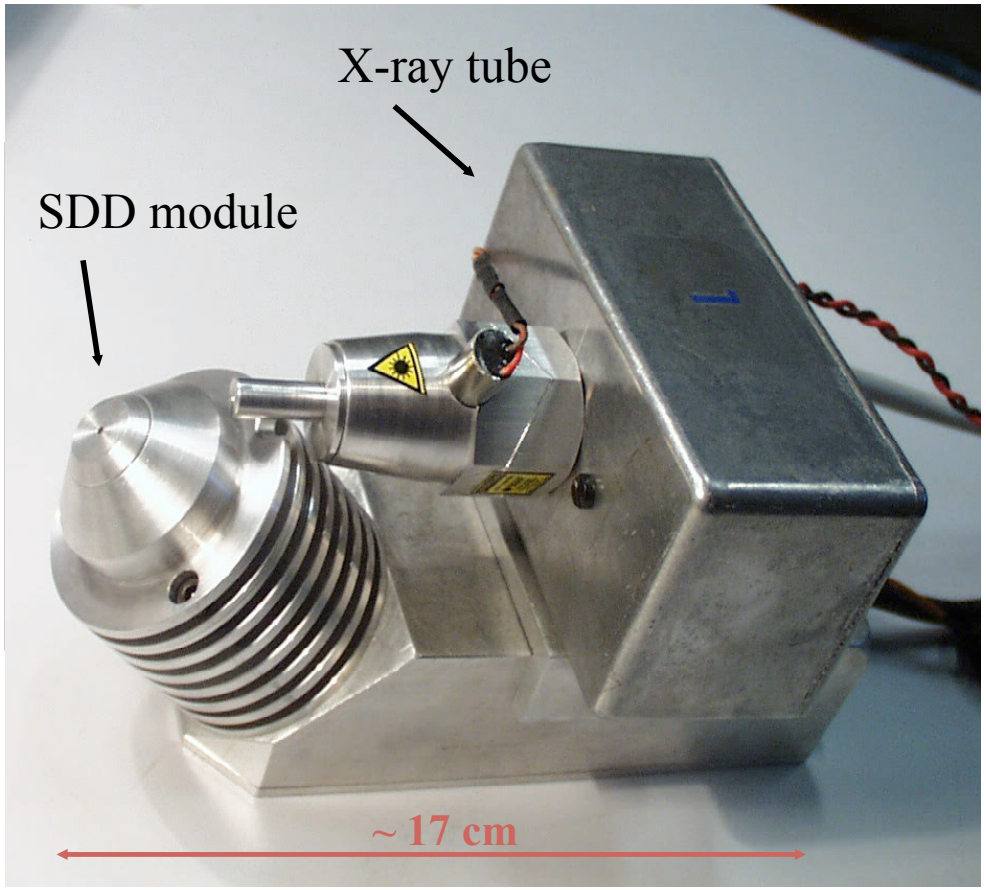
Not measured by PIXE


$E_o$
$d_p$
10Å-Auger electrons
50-500Å
Secondary electrons
$X_d$
Backscattered electrons
Characteristic X-rays
R
R(x)
$E = E_c$
E = 0
Continuum X-rays
Secondary fluorescence
by continuum and
characteristic x-rays
BSE
spatial
resolution
X-ray resolution

# Portable XRF spectrometer

Alessandra Gianoncelli

Politecnico di Milano




- X-ray tube:

  OXFORD TF302
  (30kV,0.1mA,W anode)
- X-ray spot: 2mm
- Laser pointer aligned with the X-ray beam
- SDD:

  active area= 5mm$^2$

  thickness=280 μm
  Be window, 7.5 μm
  single Peltier stage

  FWHM=150eV @5,9 keV
  @T=-10°C
- Electronics board for automatic biasing

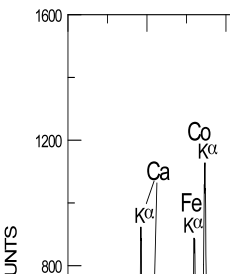
  Preamplifier

# XRF analyses

## Qualitative Analysis

Determination of the chemical element present in the sample (10-300 sec)

Univocally determined by the energy




## Quantitative Analysis

Determination of the chemical elemental composition of the sample (1-15 min)

Measurement on a fresco painting of Lorenzo Lotto (XVI century) in Bergamo.

Fluorescence spectrum of a blu point of the blanket.

The identification of K, Fe and Co allows to determine the use of a "smalto veneto"

Sorgente

Detector

Source

Inten
the s

$$\left.\frac{(E_i)}{\vartheta_f}\right]h$$

$$I_i$$

$$\frac{E_i)}{\vartheta_f}$$

Peak ar

Geor
para
s

$$\mu^M(E_o) = \sum_{k=1}^{N} c_k \mu_k(E_o)$$

# Qualitative analysis: XRF on paintings

Politecnico di Milano

- Points to be analysed chosen by experts of art in real time

- Spectrometer positioned on a photographic tripod

⇨ Paintings not removed from the walls

Giampietrino - *Adorazione del bambino con S. Rocco*

Analisi fatte dal lab del Prof. Longoni, Politecnico di Milano, Tesi di laurea di A. Gianoncelli

# Analisi XRF su dipinti

Alessandra Gianoncelli

Politecnico di Milano

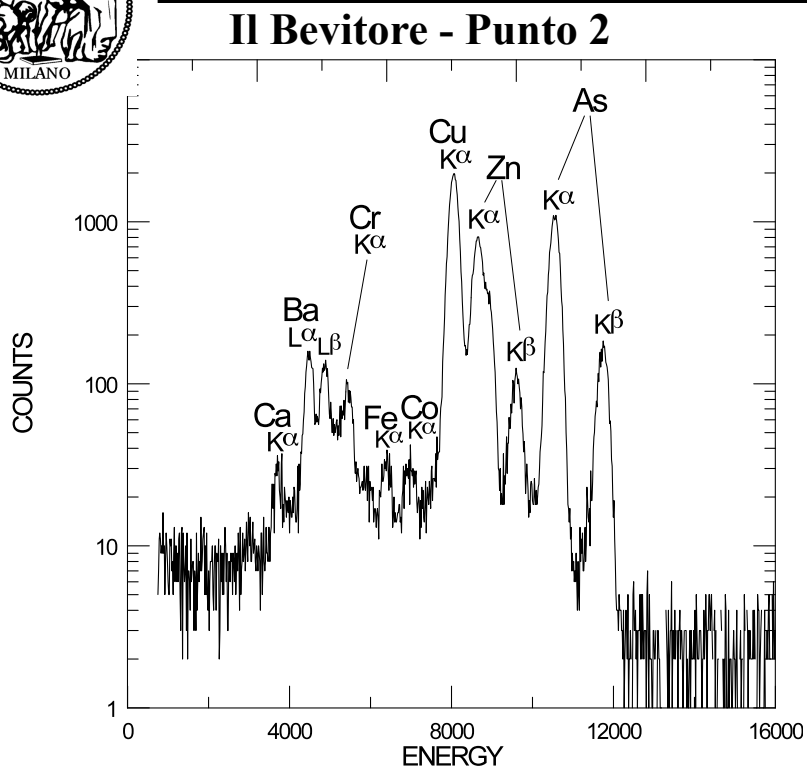
- Analisi XRF su tre dipinti di Boccioni in occasione della mostra “Il Futurismo a Milano”
- Individuazione di alcuni pigmenti

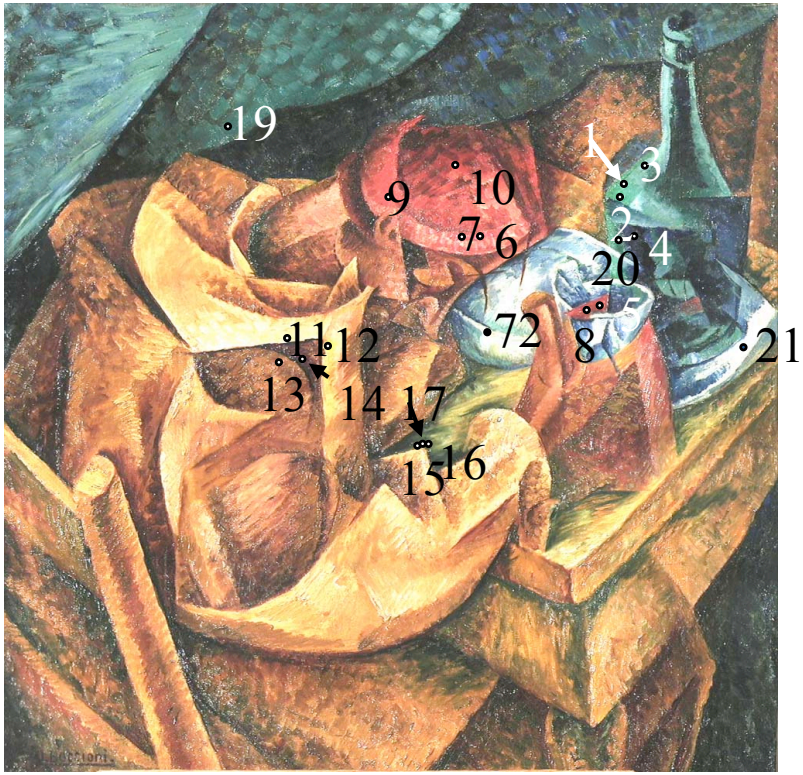
  ⇒ Studio della tavolozza dell’artista

  e della tecnica pittorica
- Analisi di circa 70 zone: scelta dei punti in *real time* su indicazione di restauratori e studiosi d’arte
- Per ogni zona analizzata individuazione degli elementi chimici caratteristici di un pigmento con conseguente ipotesi sul tipo di pigmento
- Risultati confrontati con altre tecniche di analisi (UV, IR…)

A. Longoni, C. Fiorini, A. Gianoncelli, “Rapporto sulle misure XRF“ (“Report on the XRF analyses“), in the publication “Umberto Boccioni - Analisi tecnica di Donna al Caffè, Il bevitore, Sotto la pergola a Napoli", della collana “Tecniche" delle Civiche Raccolte d’Arte di Milano, pp. 48-58, 2002

# Il Bevitore (1914)




## Elementi caratteristici

- Cu (rame)
- As (arsenico)
- Cr (cromo) tracce
- Fe (ferro) tracce
- Co (cobalto) tracce

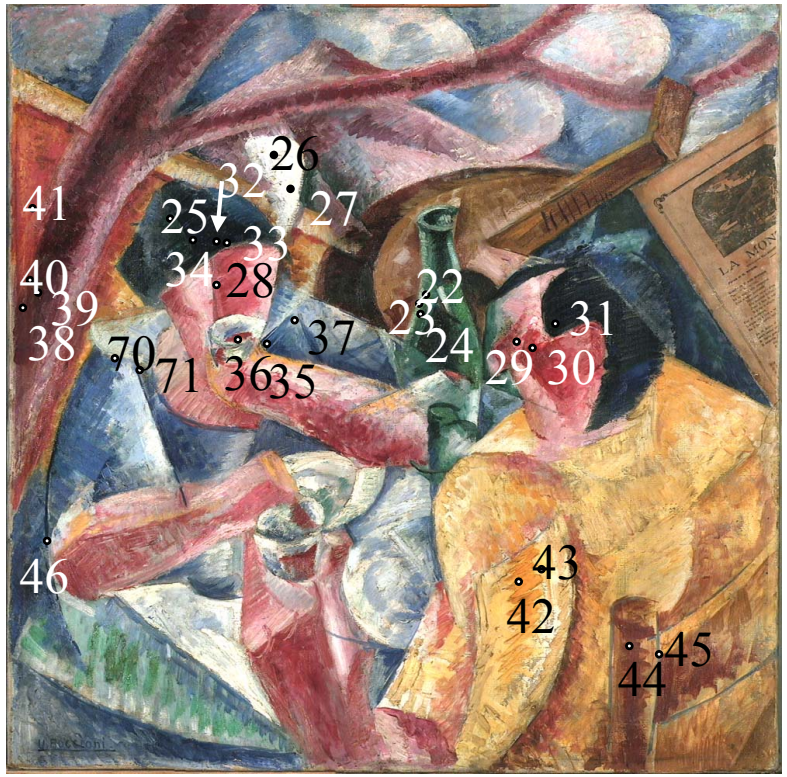
## Ipotesi sui pigmenti

- Verde Smeraldo
  $CuHAsO_3$
- Verde di Scheele
  $Cu(CH_3CO)_2*3Cu(AsO_2)_2$

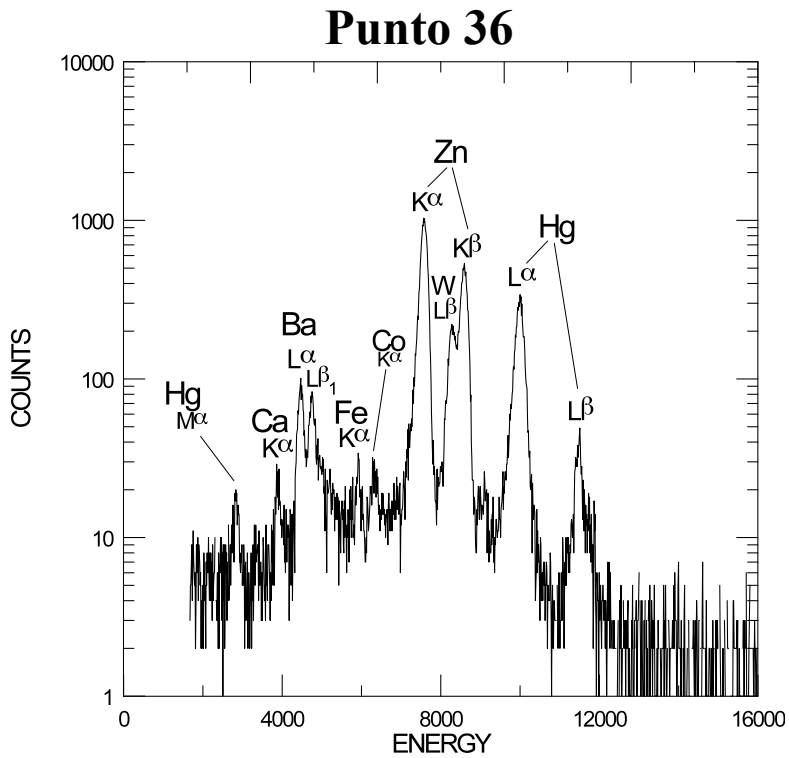
A. Longoni, C. Fiorini, A. Gianoncelli, “Rapporto sulle misure XRF“ (“Report on the XRF analyses“), in the publication “Umberto Boccioni - Analisi tecnica di Donna al Caffè, Il bevitore, Sotto la pergola a Napoli", della collana “Tecniche" delle Civiche Raccolte d’Arte di Milano, pp. 48-58, 2002

# Sotto il pergolato a Napoli (1914)

Politecnico di Milano




- Possibile ritocco: presenza di Ti (punto 27). Il bianco di titanio (ossido di titanio) è stato introdotto a partire dal 1920




Elementi caratteristici

- **Hg (mercurio)**
- Fe (ferro) tracce
- Co (cobalto) tracce

Ipotesi sui pigmenti

- Cinabro
  HgS

A. Longoni, C. Fiorini, A. Gianoncelli, “Rapporto sulle misure XRF“ (“Report on the XRF analyses“), in the publication “Umberto Boccioni - Analisi tecnica di Donna al Caffè, Il bevitore, Sotto la pergola a Napoli", della collana “Tecniche" delle Civiche Raccolte d’Arte di Milano, pp. 48-58, 2002

# Quantitative XRF analyses on metallic samples

Alessandra Gianoncelli

Politecnico di Milano

## Sample n°c71.32-3

| Elements | Cu | Sn | Pb | Zn | Ni | Fe |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Nominal Values [%] | 80.44 | 6.4 | 4.3 | 7.2 | 0.52 | 0.35 |
| Measured Value [%] | 82.56 | 6.4 | 3.34 | 6.6 | 0.64 | 0.47 |
| Difference | -2.12 | 0 | 0.96 | 0.6 | -0.12 | -0.12 |

## Sample n°50.03-3

| Elements | Cu | Sn | Pb | Zn | Ni |
|---|---|---|---|---|---|
| Nominal Values [%] | 79.52 | 8.46 | 8.41 | 1.55 | 1.56 |
| Measured Value [%] | 81.02 | 9.13 | 7.15 | 0.74 | 1.97 |
| Difference | -1.50 | -0.67 | 1.26 | 0.81 | -0.41 |

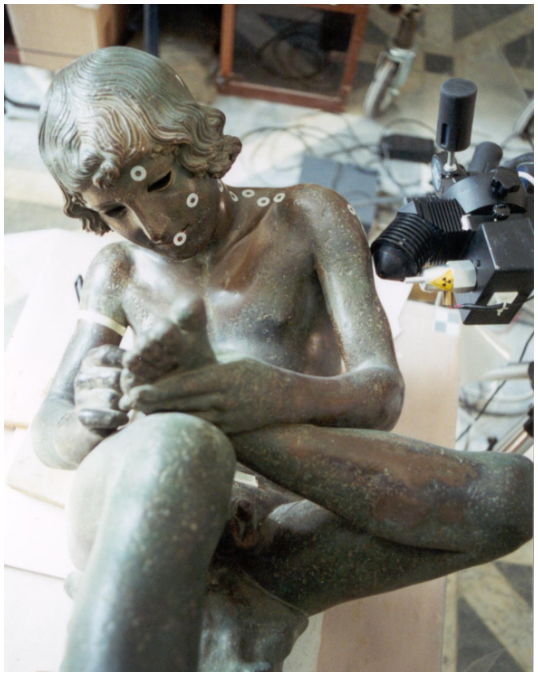
## Sample n°212

| Elements | Cu | Zn | Pb |
|---|---|---|---|
| Nominal Values [%] | 60.57 | 35.73 | 3.33 |
| Measured Value [%] | 61.08 | 35.84 | 3.08 |
| Difference | -0.51 | -0.11 | 0.25 |

- QXAS-Axil based on the Fundamental Parameter Method
- “modern” samples: the patina was removed before the measures
- error of major constituents of a few percent

# Analisi XRF quantitative su opere d'arte

Politecnico di Milano



- Analisi effettuate presso i Musei Capitolini a Roma, durante il restauro delle opere stesse
- Scopo: determinare la composizione chimica percentuale in peso della lega bronzea
- Analisi di numerosi punti
- Analisi degli spettri con Axil

- Statua bronzea (Cu e Sn con aggiunta di Pb e Fe) caratterizzata dalla presenza di numerose colate (presenza di altri elementi chimici) e tasselli

C. Fiorini, A. Gianoncelli, A. Longoni, "A new portable spectrometer based on Silicon Drift Detector for non-destructive analyses on the cultural heritage", atti del Workshop Nazionale "Microelettronica e beni culturali", Firenze, 19 marzo 2001, pp. 74-83, 2002.

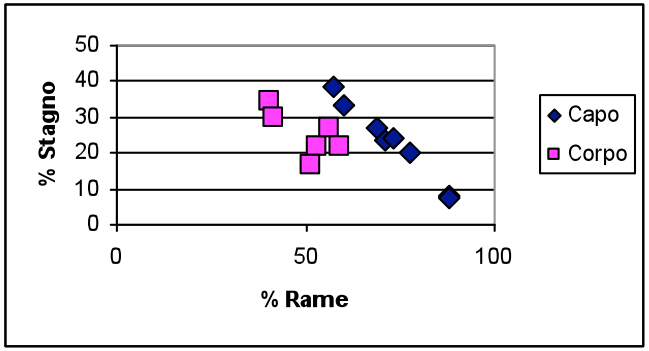
# Lo Spinario

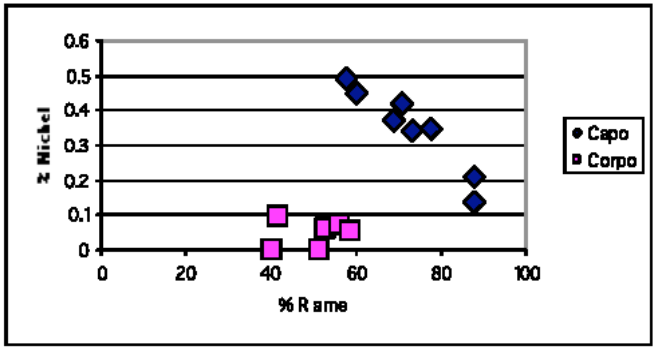
Alessandra Gianoncelli

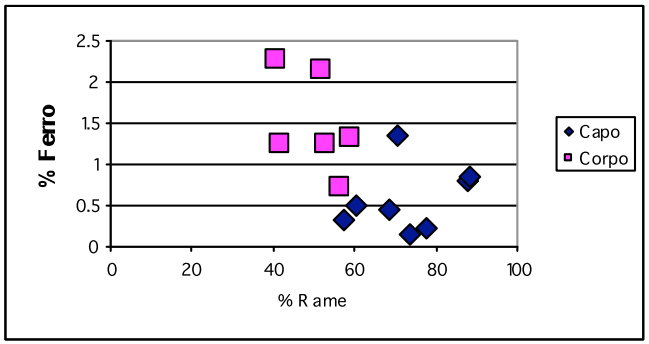
- Statua bronzea (Cu e Sn con aggiunta di Pb e Fe) caratterizzata dalla presenza di numerose colate (presenza di altri elementi chimici) e tasselli
- Sono stati analizzati 43 punti in 2 giorni
- E' stato utilizzato un tempo di misura pari a 300 secondi per punto
- Sono stati raggruppati (con diversi colori nei grafici) punti con le stesse caratteristiche. Punti giudicati anomali sono stati tralasciati

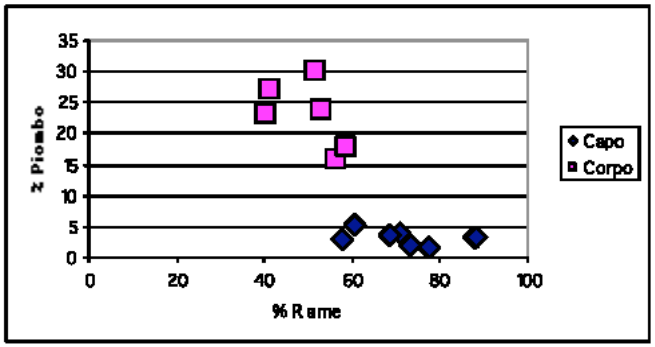
- Analisi interessante per la presenza di Zn, Ni (quest'ultimo in tracce) e patina (verde)
- Presenza di numerosi interventi di restauro

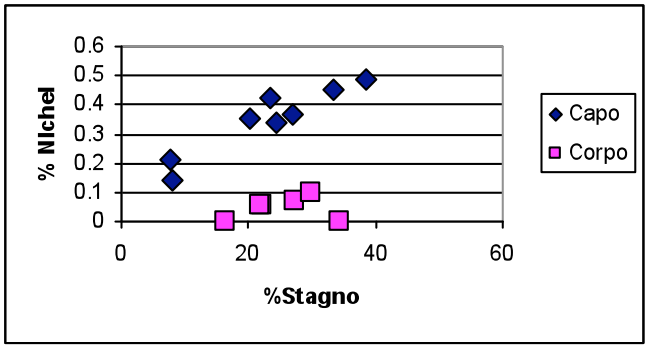
# Lo Spinario: Analisi Quantitativa



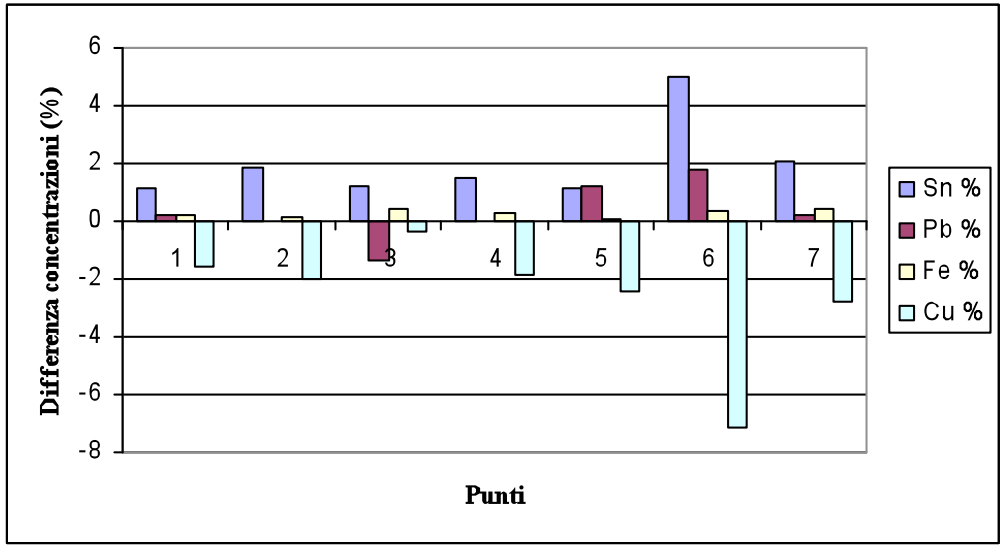

- Correlogrammi di alcuni punti del capo e del corpo della scultura
- Dai grafici risulta che le due parti sono state ottenute da una **diversa** fusione (forse in un diverso periodo storico)
- L'ultimo diagramma fa supporre che Ni sia un'impurità legata a Sn

# Patina superficiale

Alessandra Gianoncelli

Politecnico di Milano

- La profondità di penetrazione del fascio X di eccitazione nella lega considerata è di circa 35-40 μm




- In media maggior quantità di Fe e Sn nei punti con patina
- Nei punti con patina spesso tracce di Ca
- E' possibile ricavare dei fattori correttivi per valutare la concentrazione senza patina

C. Fiorini, A. Gianoncelli, A. Longoni, "A new portable spectrometer based on Silicon Drift Detector for non-destructive analyses on the cultural heritage", atti del Workshop Nazionale "Microelettronica e beni culturali", Firenze, 19 marzo 2001, pp. 74-83, 2002.

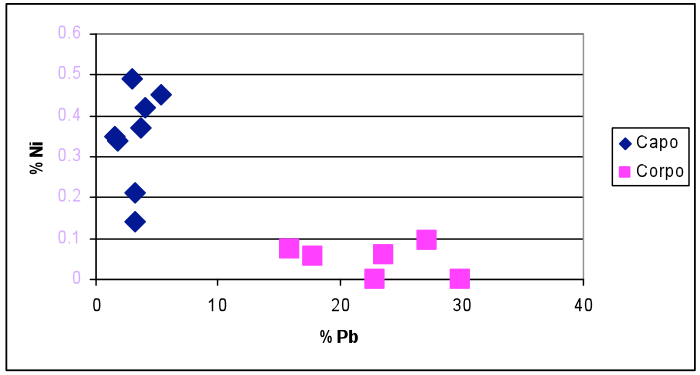
# Lo Spinario: Analisi Quantitativa



- Presenza di Zn: colate successive, visibili ad occhio nudo (Zn introdotto dopo il 1400 d.C.) magari per colmare difetti di fusione o rotture

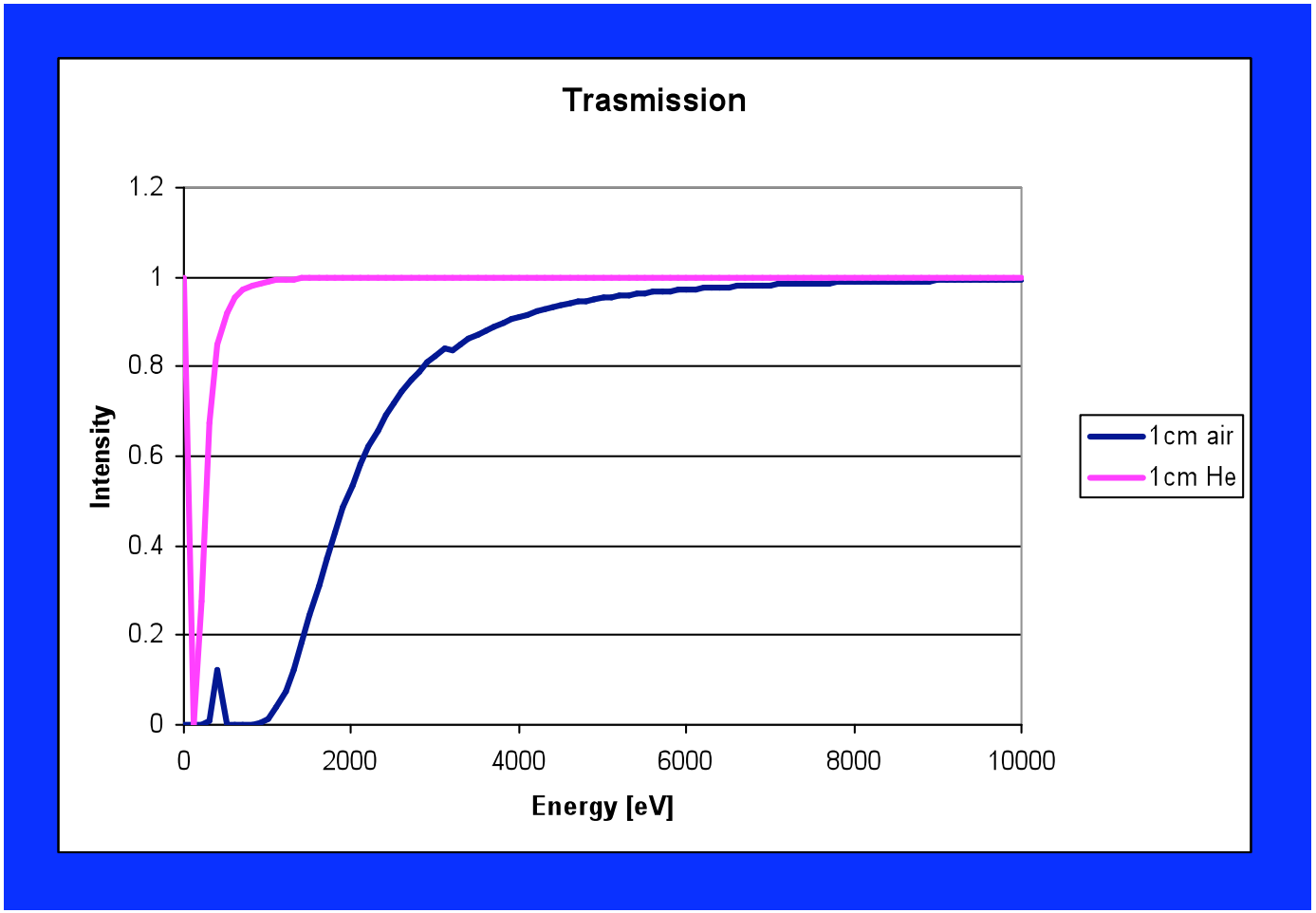
- Presenza di Ni nel capo: Ni presente solo in leghe molto recenti, ma qui <1%

Non è possibile affermare che il capo sia stato rifatto, ma che sicuramente si tratta di una lega diversa (miniera di provenienza diversa? Rifusione di diverse statue precedenti?)

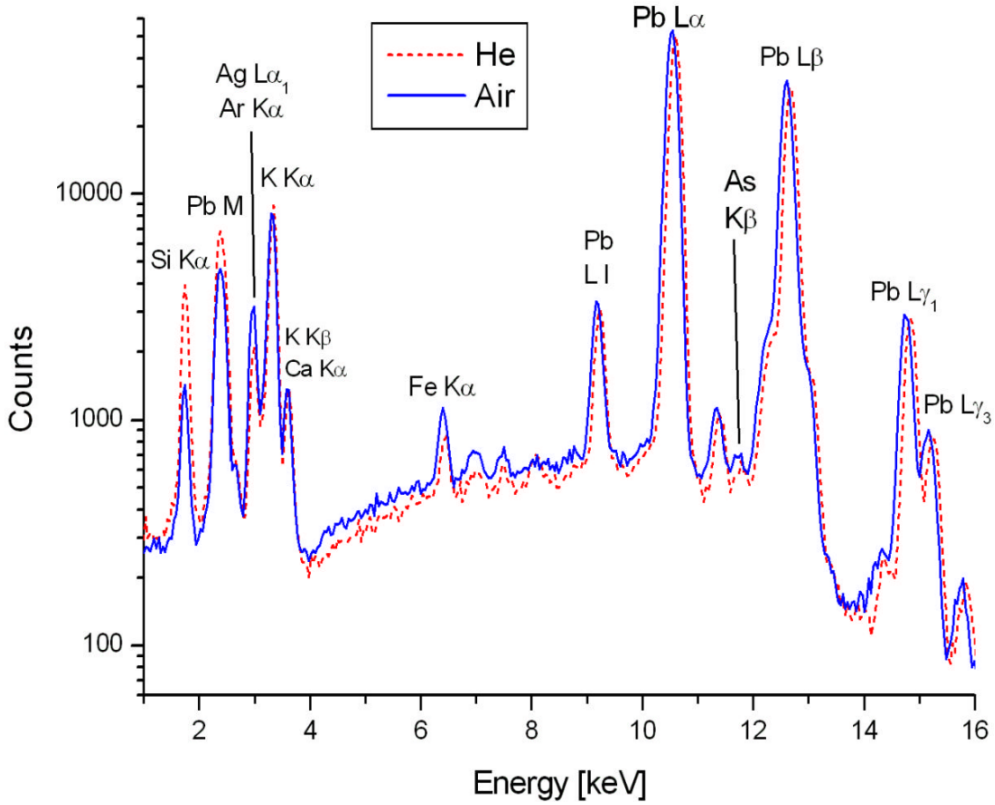



- Le concentrazioni sono state rapportate: metodo più significativo, date le imprecisioni (qualche %) sulle misure

# Transmission of gases



# Transmission in Air and He



La presenza dell'aria tra il campione e il rivelatore limita l'identificazione degli elementi leggeri. Normalmente si ha una distanza campione-rivelatore di circa 1 cm, ciò fa si che gli elementi più leggeri (minor numero atomico) del silicio (Si) non appaiano negli spettri e quindi non possano essere identificati, perchè la loro fluorescenza è facilmente assorbita dall'aria

Riempiendo lo spazio tra campione e rivelatore con dell'elio (He), cioè con un gas più leggero dell'aria, i raggi X emessi dagli elementi leggeri sono meno assorbiti nel loro tragitto tra campione e rivelatore

A. Gianoncelli, J. Castaing, A. Bouquillon, A. Polvorinos, P. Walter, "Quantitative elemental analysis of Della Robbia's glazes with a portable XRF spectrometer and its comparison to PIXE methods", X-ray Spectrometry Vol. 35, N° 6, 365-369, 2006.

# Esempio di applicazione XRF: affreschi

- Analisi su affreschi sottoposti a processi di desolfatazione (i composti dello zolfo S sono da considerarsi i principali indiziati dei processi di degrado delle superfici)
- Es. Affreschi di Piero della Francesca, basilicata di San Francesco, Arezzo e Affreschi di Giotto, Cappella degli Scrovegni, Padova
- Scopo dell'analisi:

  - accertare e determinare la presenza di S sulla superficie

  - in caso di presenza di S, verificare se in presenza di opportuni trattamenti scompare

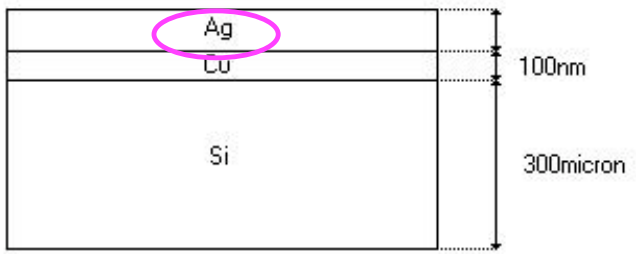
  - accertare e determinare l'eventuale presenza di Cl sulla superficie

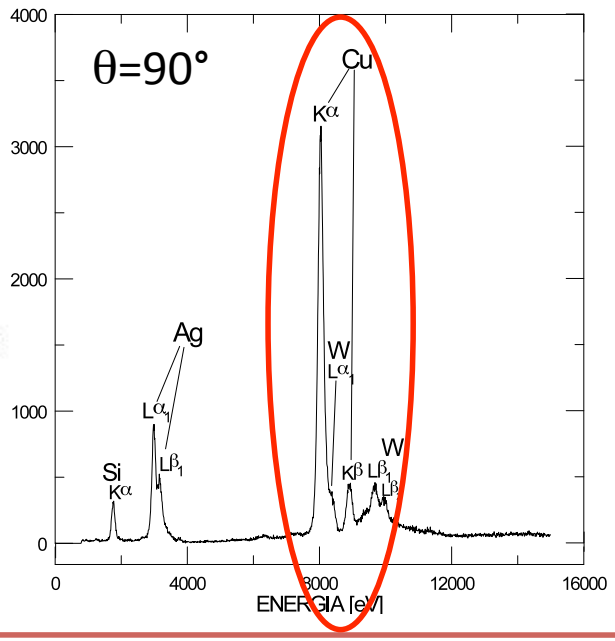
  - evidenziare l'eventuale presenza di restauri

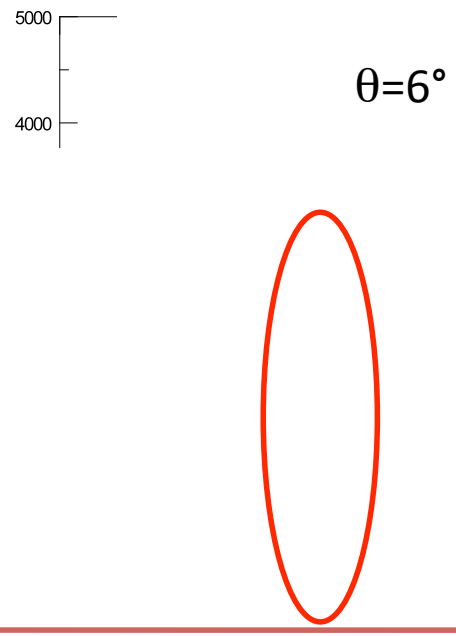
  - individuare i pigmenti utilizzati dall'artista

# Determinazione dello spessore di coatings depositati su un sbstrato metallico

- Analisi dell'intensità XRF a diversi angoli di osservazione
- Forte dipendenza angolare dell'intensità XRF
- La fluorescenza del substrato è attenuata dallo strato di rivestimento: l'attenuazione dipende dallo spessore *h* del rivestimento

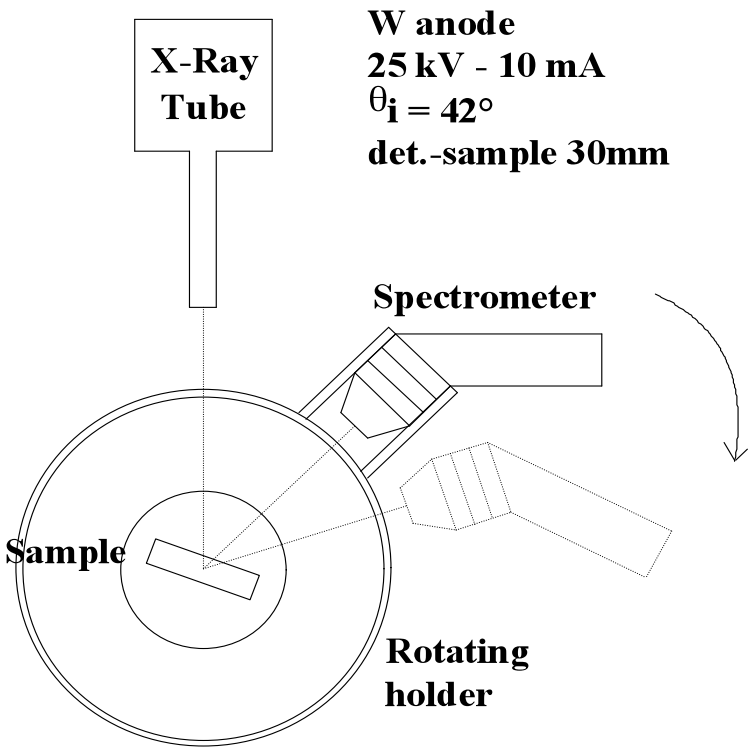


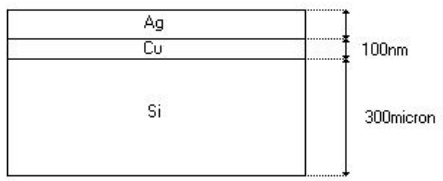



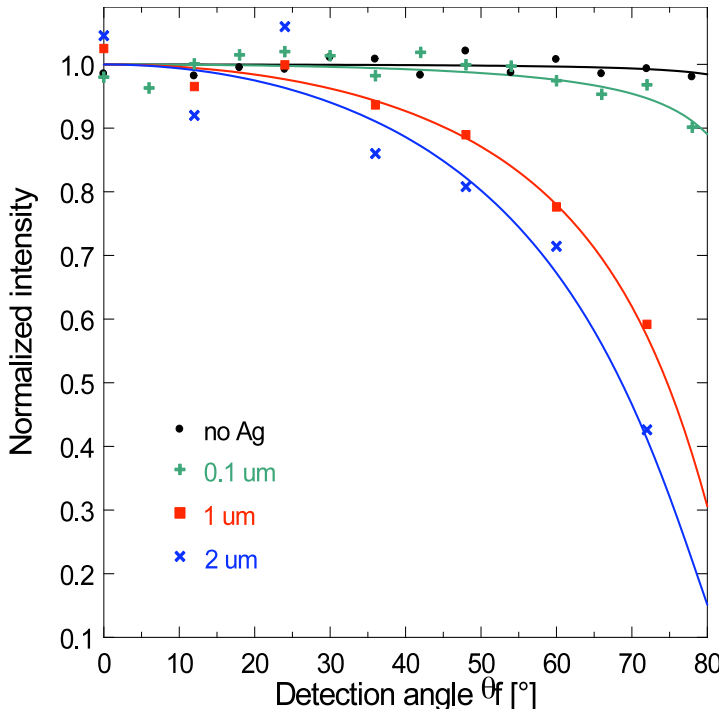




C. Fiorini, A. Gianoncelli, A. Longoni, F. Zaraga, "Determination of the thickness of coatings by means of a new XRF spectrometer", *X-ray Spectrometry*, Vol. 31, N°1, 92-99, 2002.

# Set-up sperimentale



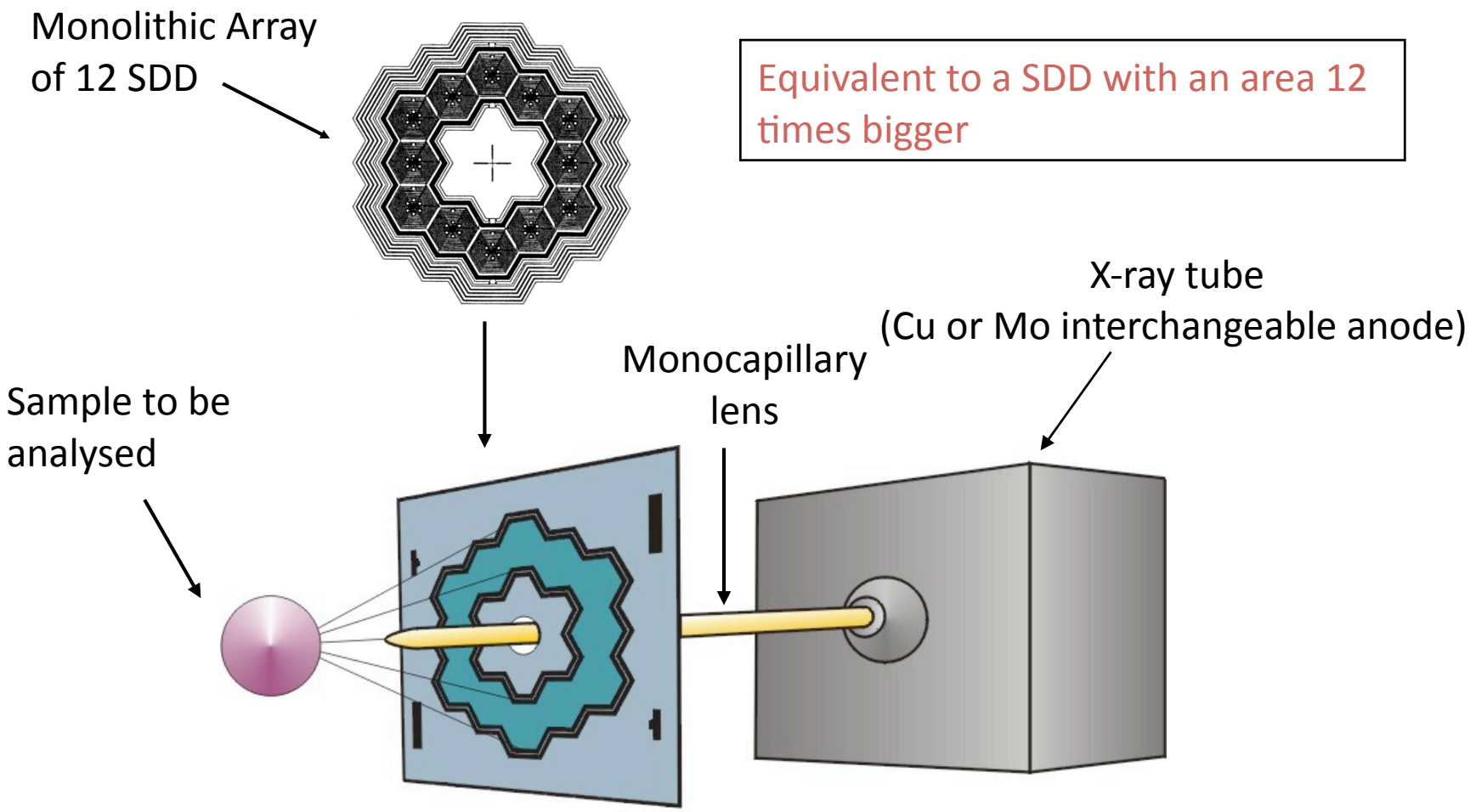




| SAMPLE | NOMINAL THICKNESS | MEASURED THICKNESS |
|---|---|---|
| S | 0 μm | 0.005 μm |
| A | 0.1 μm | 0.10 μm |
| B | 1 μm | 1.12 μm |
| C | 2 μm | 1.79 μm |

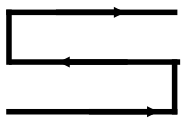
C. Fiorini, A. Gianoncelli, A. Longoni, F. Zaraga, "Determination of the thickness of coatings by means of a new XRF spectrometer", *X-ray Spectrometry*, Vol. 31, N°1, 92-99, 2002.

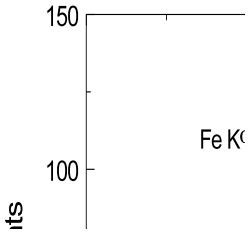
# XRF Spectrometer based on 12 element SDD array

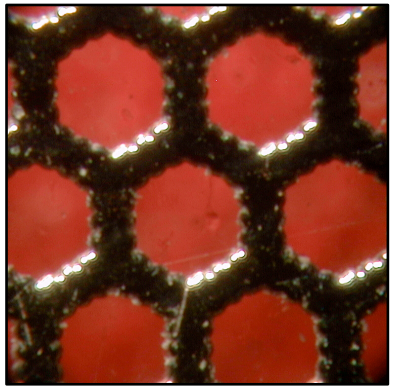


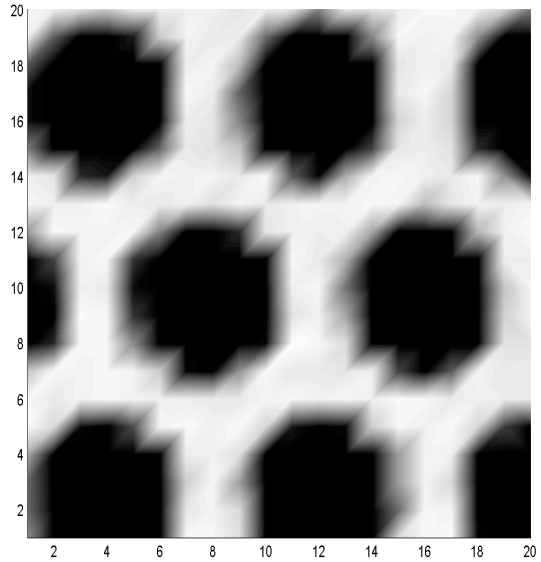

A. Longoni, C. Fiorini, C. Guazzoni, A. Gianoncelli, L. Struder, H. Soltau, P. Lechner, A. Bjeoumikhov, J. Schmalz, N. Langhoff, R. Wedell, V. Kolarik, "A New XRF Spectrometer based on a Ring-Shaped Multi-Element Silicon Drift Detector and on X-Ray Capillary Optics", *IEEE Trans.Nucl.Sci*, Vol. 2, 897-901, 2001.

# Elemental Mapping of a blade

- Automatic acquisition and sorting of spectra
- X-ray tube with Cu anode`
- Ni hexagonal blade positioned on a pure Fe sample
- Scanning row by row  2 seconds each measure
- Scanning of 20 points each row for 20 rows (2mm x 2mm)

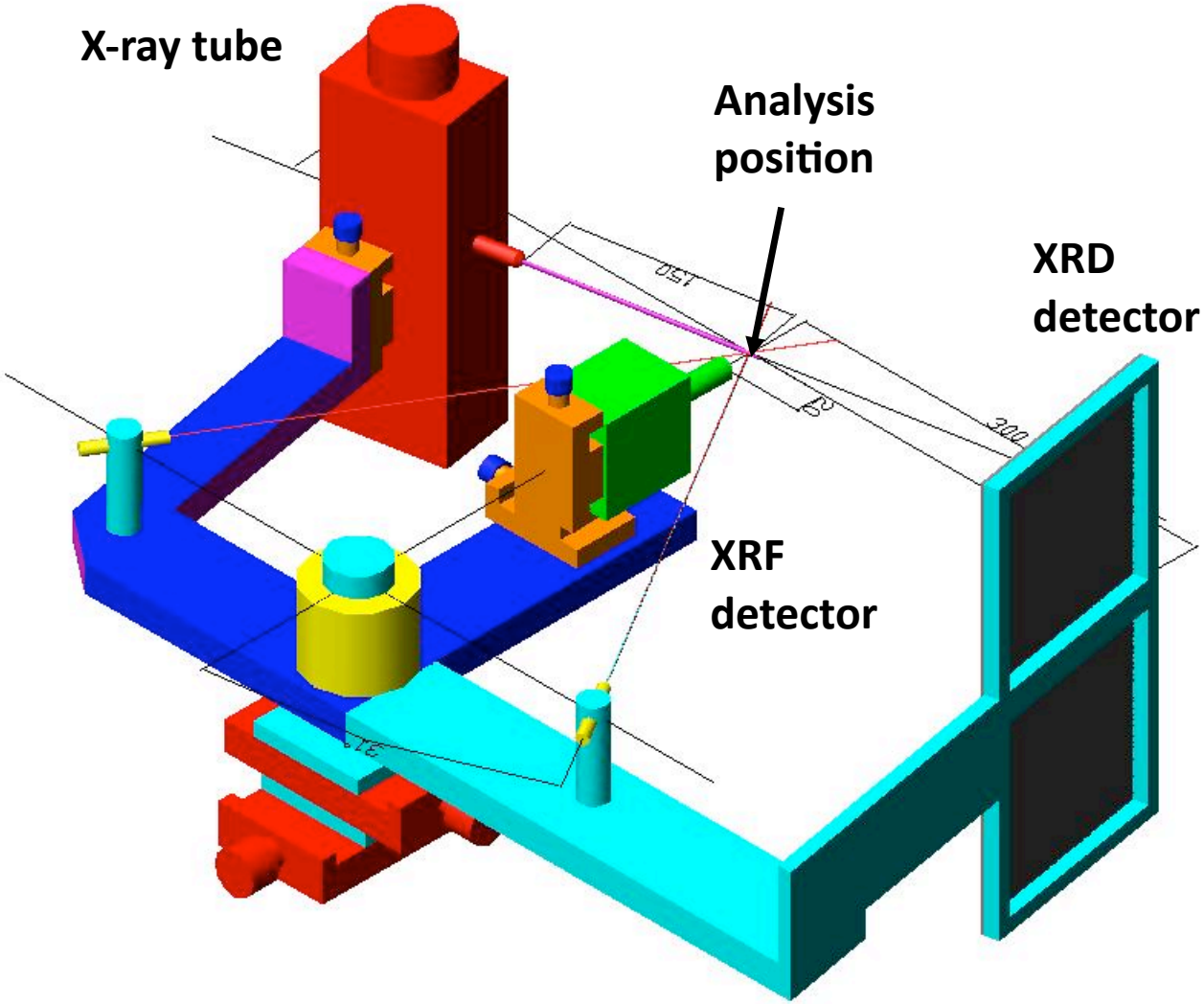




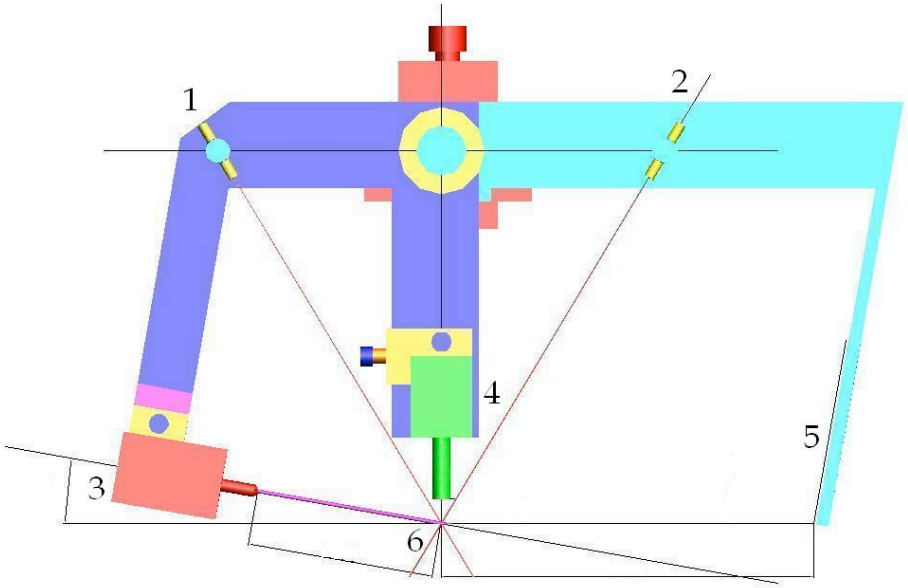

**Joint work with** (A. Longoni, C. Fiorini, C. Guazzoni, L. Struder, H. Soltau, P. Lechner, A. Bjeoumikhov, J. Schmalz, N. Langhoff, R. Wedell, V. Kolarik) "A New XRF Spectrometer based on a Ring-Shaped Multi-Element Silicon Drift Detector and on X-Ray Capillary Optics", *IEEE Trans.Nucl.Sci*, Vol. 2, 897-901, 2001.

# The XRF and XRD system




A. Gianoncelli, L. Ortega, J. Castaing, E. Dooryhée, J. Salomon, J.-L. Hodeau, P. Walter, P. Bordet, "A portable instrument for in situ determination of the chemical and phase compositions of cultural heritage objects ", X-ray Spectrometry Vol. 37, N° 4, 2008, 418-423.

# Strumento XRF e XRD portatile

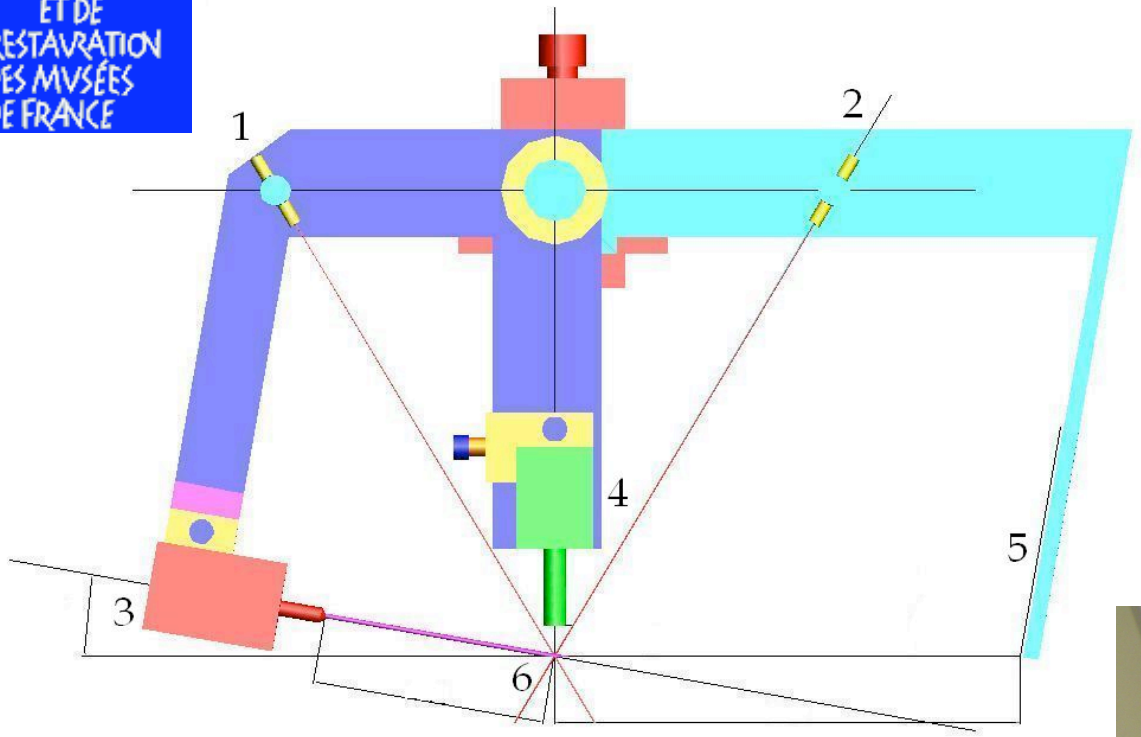


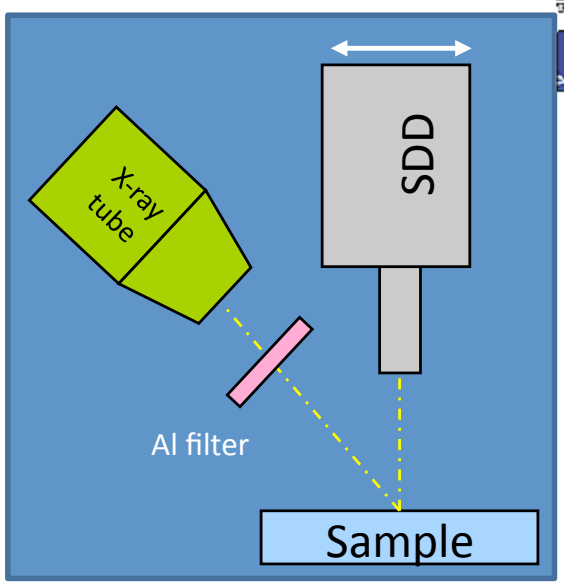

Gli strumenti XRD portatili sono rari in quanto XRD:
- richiede preciso allineamento di tubo X, campione e rivelatore;
- tempi di acquisizione relativamente lunghi (ore);
- tubi a raggi X ad elevata potenza per avere sufficiente intensità (fenomeno con minor "efficienza dell'XRF")

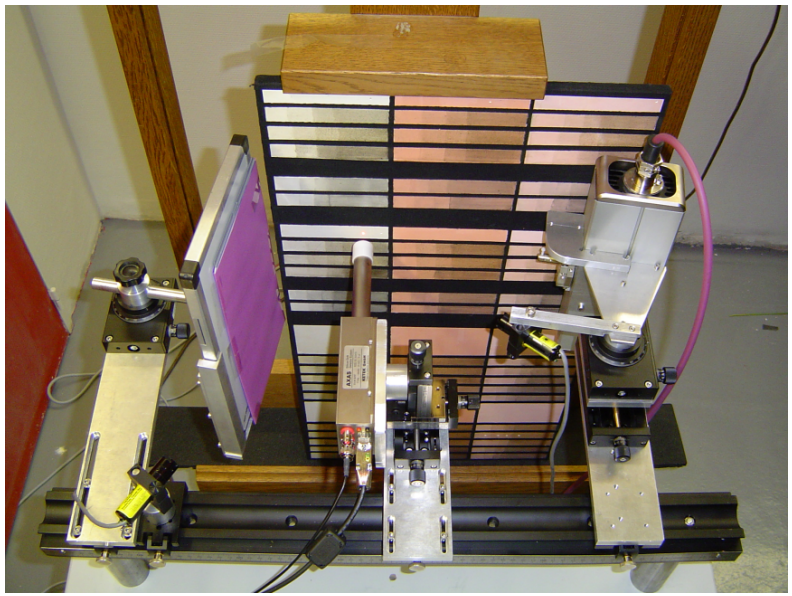
Gli strumenti XRF portatili sono molto diffusi perché leggeri, non troppo costosi, affidabili ed efficienti

A. Gianoncelli, L. Ortega, J. Castaing, E. Dooryhée, J. Salomon, J.-L. Hodeau, P. Walter, P. Bordet, "A portable instrument for in situ determination of the chemical and phase compositions of cultural heritage objects ", X-ray Spectrometry Vol. 37, N° 4, 2008, 418-423.

# The XRF and XRD system



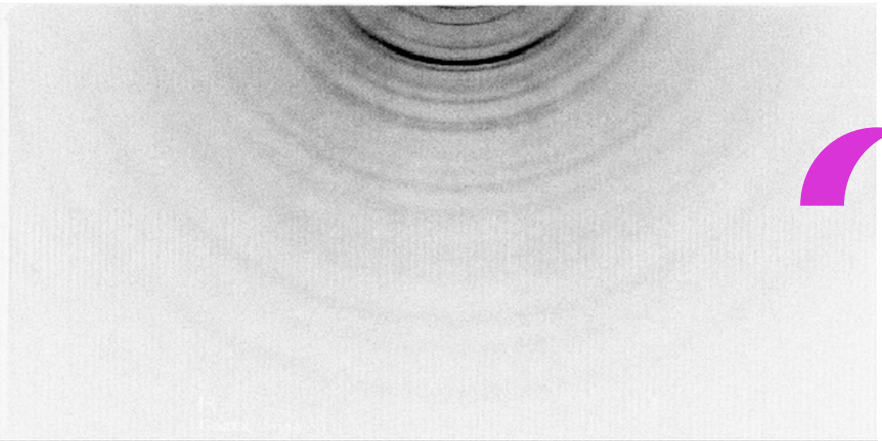



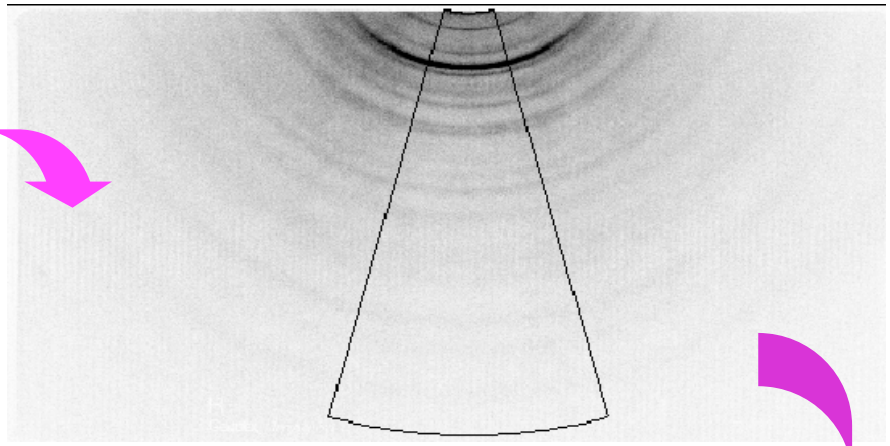
## X-ray tube:

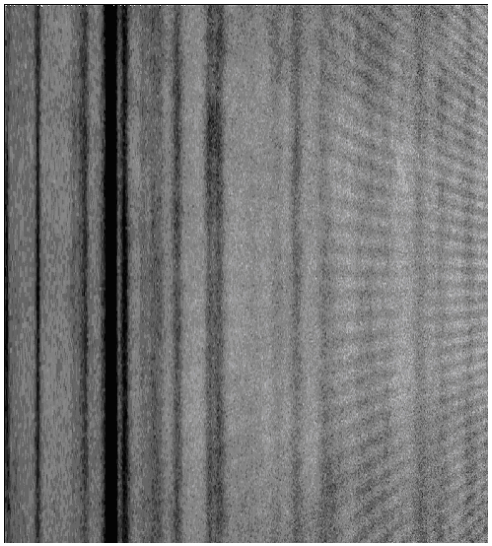
- Cu anode
- Polycapillary optics: high intensity
- Semilens: quasi parallel beam (divergence <10 mrad)
- Electrical power: max 30 W
- Ni filter to cut Cu Kβ for X-ray diffraction

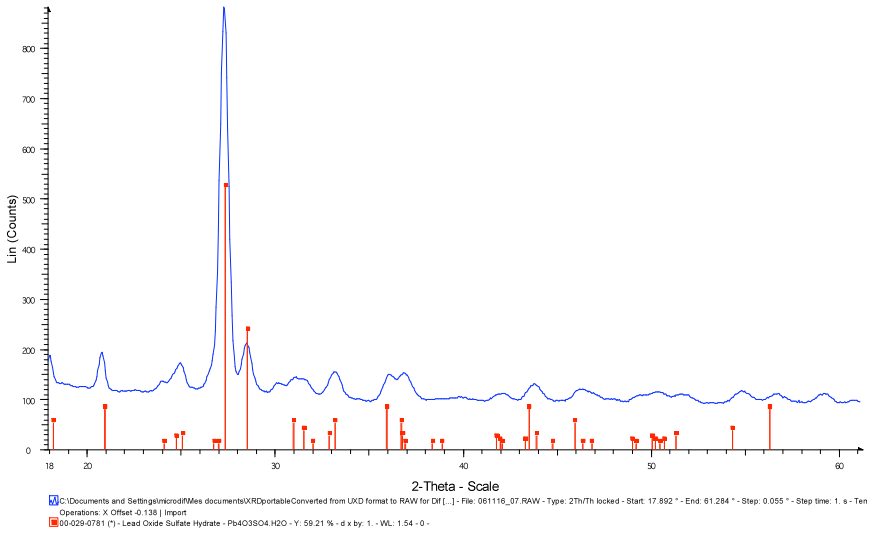
# XRD system: 2D detection by IP

- Imaging Plate (15cm x 30cm)
- IP scanner: 3 min scanning time, 10 Kg

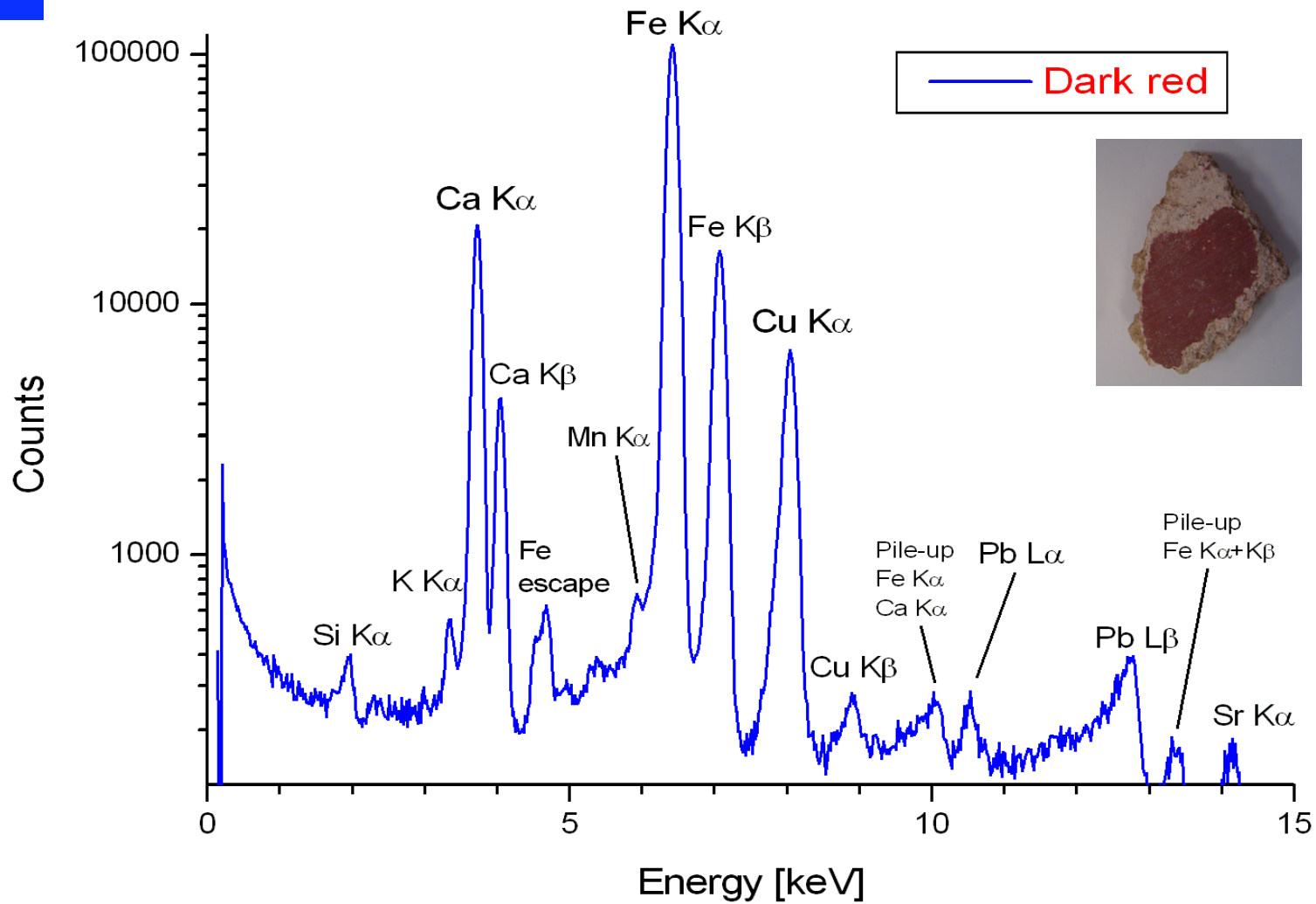






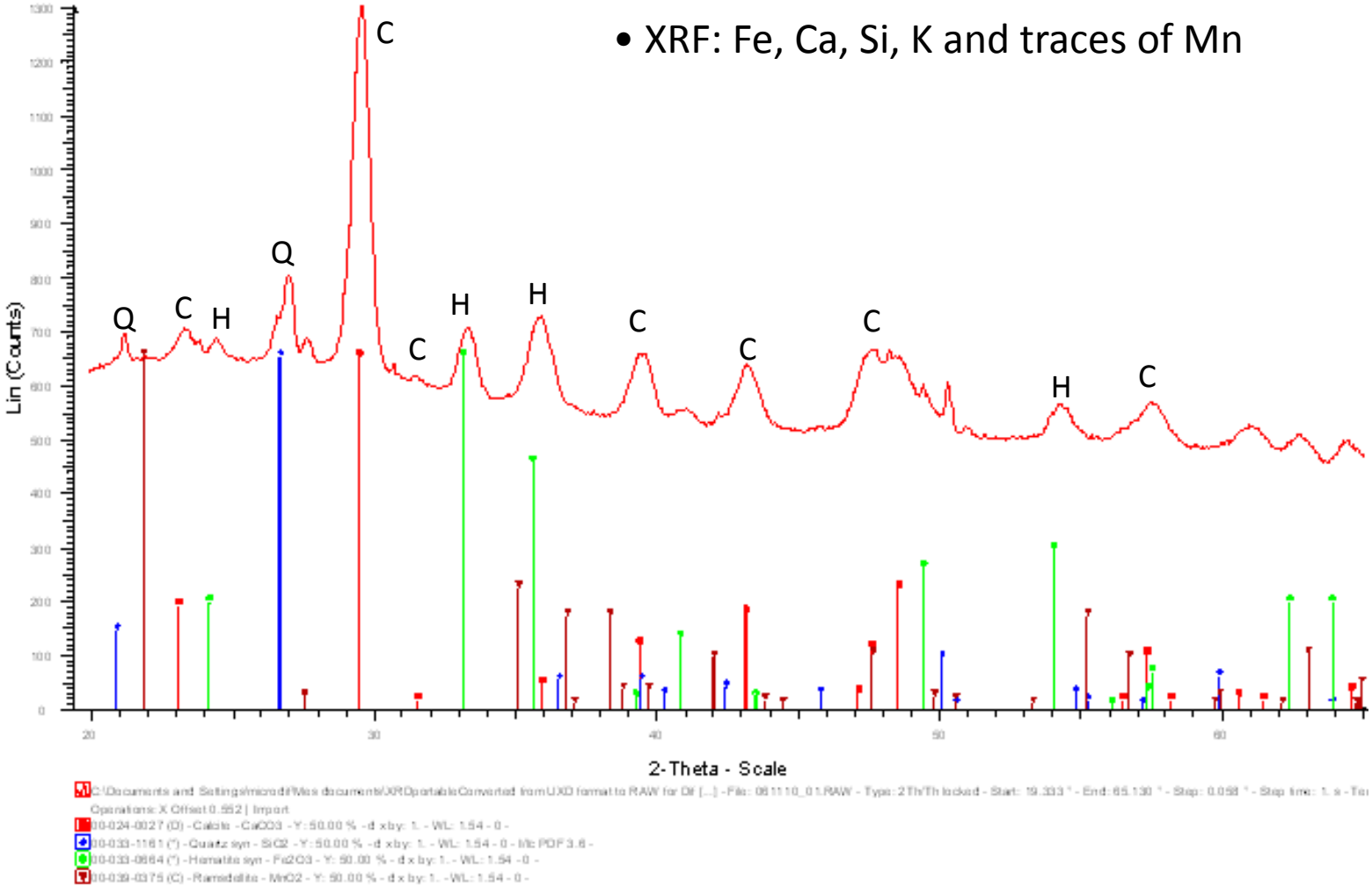


# XRF: Mural paintings



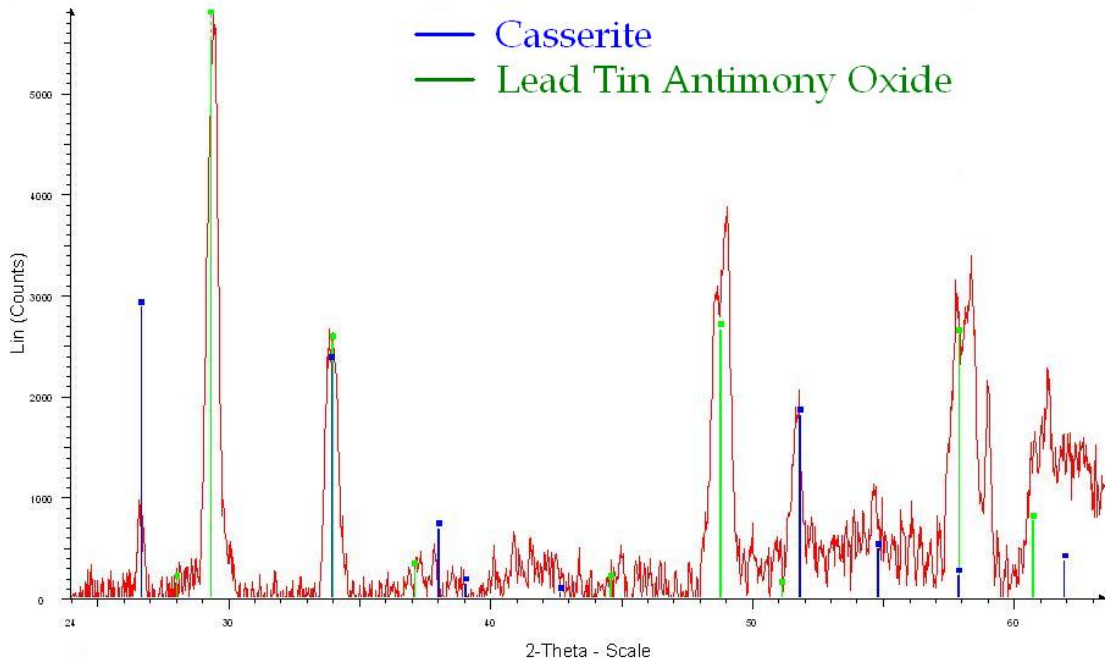
# XRD Mural paintings: dark red

- XRF: Fe, Ca, Si, K and traces of Mn



# Della Robbia shard

Analisi XRD della ceramica verde:
Cassiterite ($SnO_2$) & Lead Tin Antimony Oxide

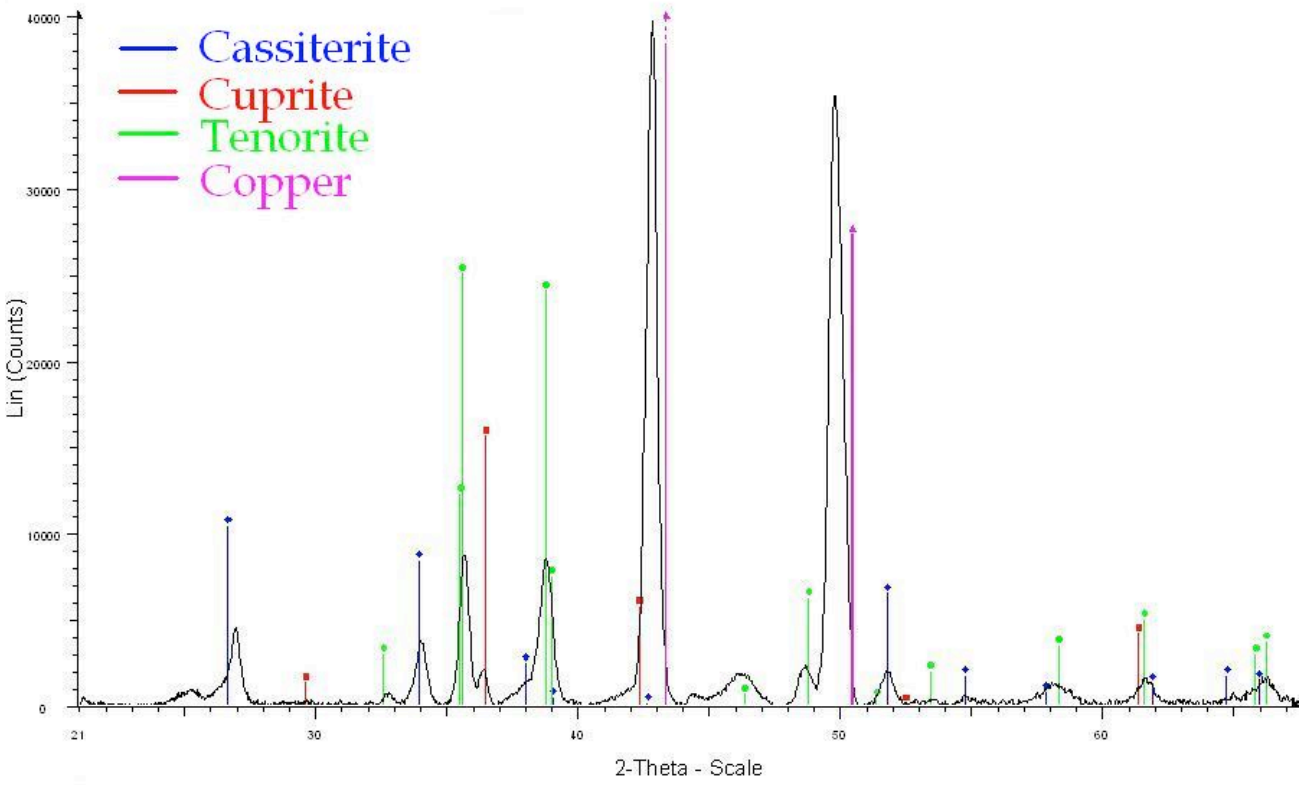



Con XRF è possibile identificare solo i seguenti elementi chimici, senza informazioni su come siano legati fra loro (composti chimici):
Si, Pb K, Ca, Fe, Cu, Sn, Sb, As and traces of Zn

A. Gianoncelli, L. Ortega, J. Castaing, E. Dooryhée, J. Salomon, J.-L. Hodeau, P. Walter, P. Bordet, M. Eveno "A portable XRF-XRD instrument for in-situ analysis of Cultural Heritage objects", proceeding of Conservation Science 2007, 10-11 May 2007, Milan, Italy.

# Bronzo (Cu con 10% Sn)

Coperto con uno strato di ossido di circa 0.5 µm (30 min a 600°C in aria)




XRD: $SnO_2$, CuO, $Cu_2O$, Cu

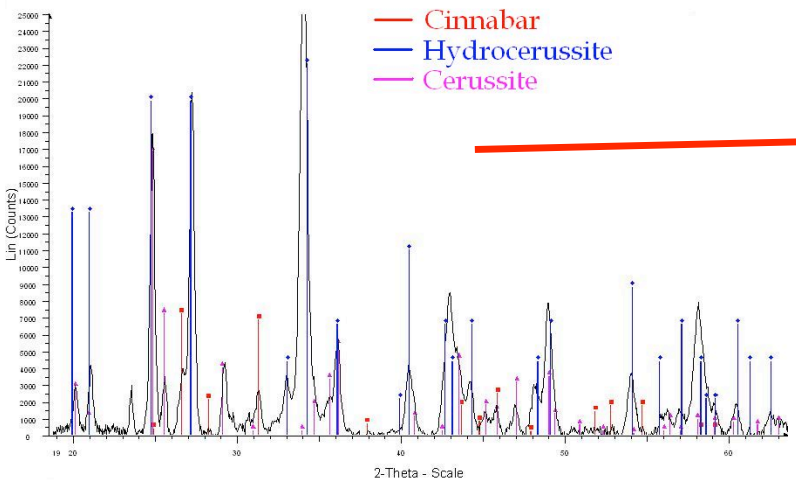
XRF: Sn, Cu

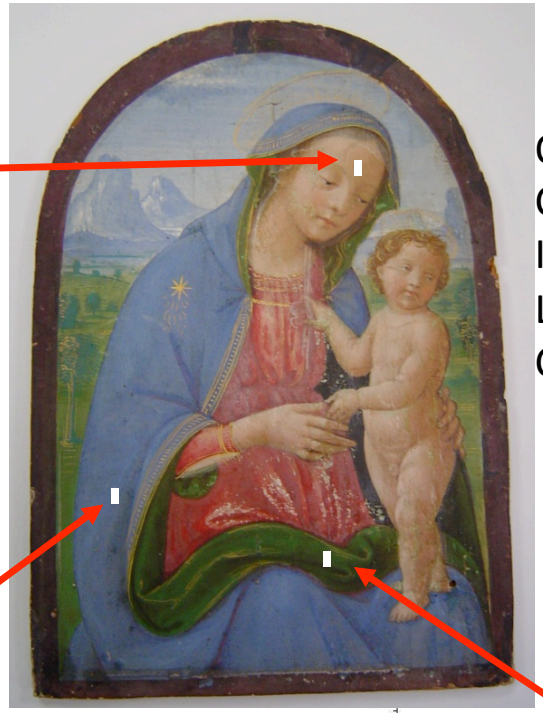
XRF rivela solo la presenza di Cu e Sn senza distinguere tra lega metallica e ossidi

A. Gianoncelli, L. Ortega, J. Castaing, E. Dooryhée, J. Salomon, J.-L. Hodeau, P. Walter, P. Bordet, M. Eveno "A portable XRF-XRD instrument for in-situ analysis of Cultural Heritage objects", proceeding of Conservation Science 2007, 10-11 May 2007, Milan, Italy.

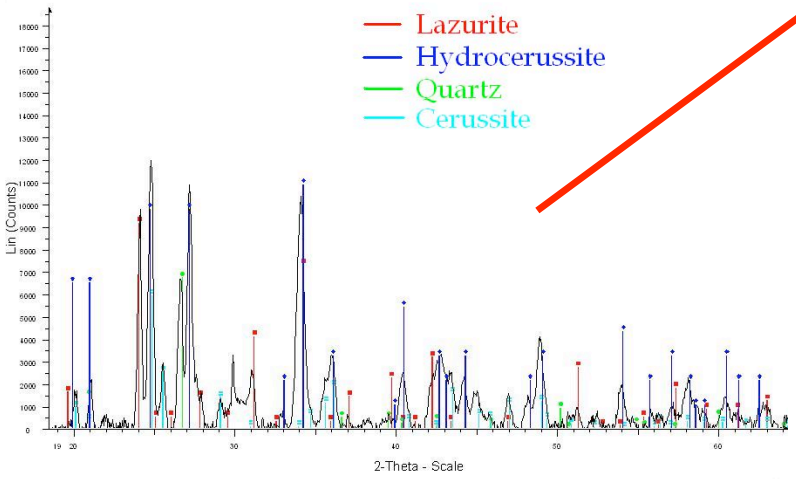
# Dipinto di Mainardi

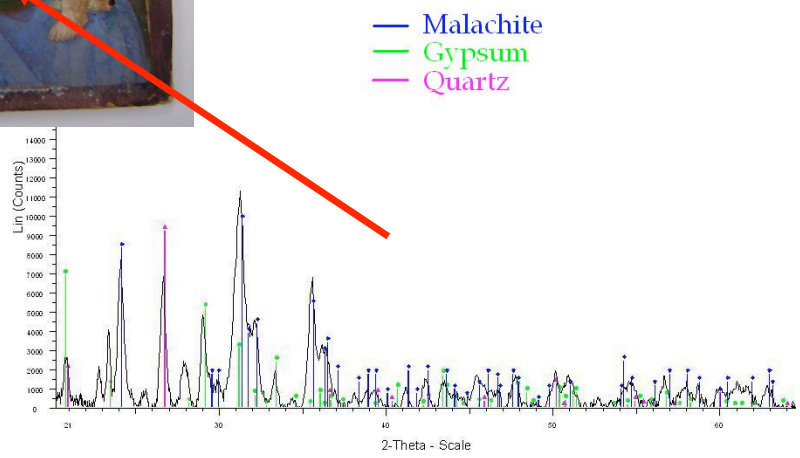
XRF: Pb, Hg, Fe, Ca and traces of Mn, Ti



Quarzo: $SiO_2$
Cerusite: $PbCO_3$
Idrocerusite: $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$
Lazurite: $Na_3Ca(Al_3Si_3O_{12})S$
Cinabro HgS



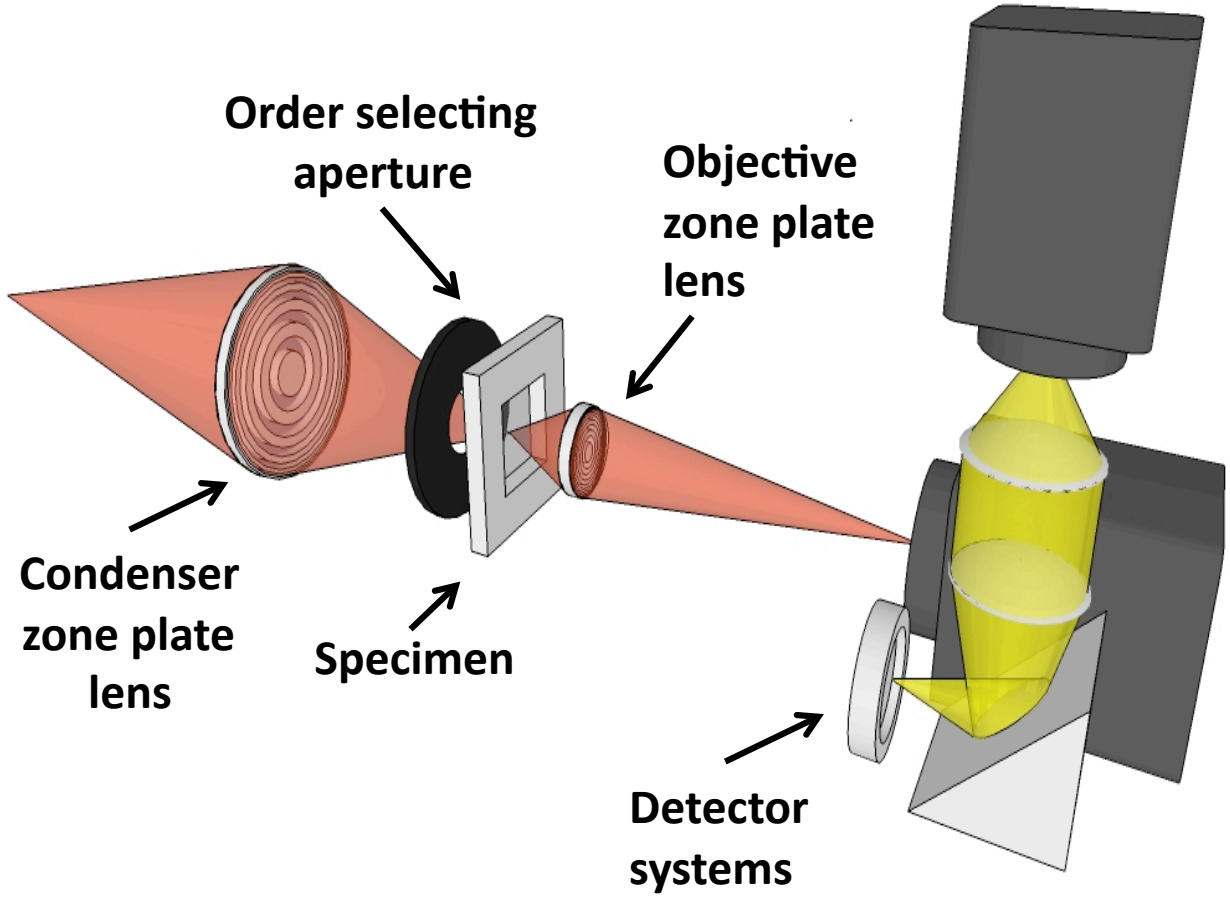

XRF: Pb, Fe, Ca & traces of K, Ba, Mn

XRF: Cu, Pb, Fe, Ca, K, Mn & trace of Ba

A. Gianoncelli, L. Ortega, J. Castaing, E. Dooryhée, J. Salomon, J.-L. Hodeau, P. Walter, P. Bordet, M. Eveno "A portable XRF-XRD instrument for in-situ analysis of Cultural Heritage objects", proceeding of Conservation Science 2007, 10-11 May 2007, Milan, Italy.

# Imaging modes in X-ray microscopy

## The full-field imaging mode

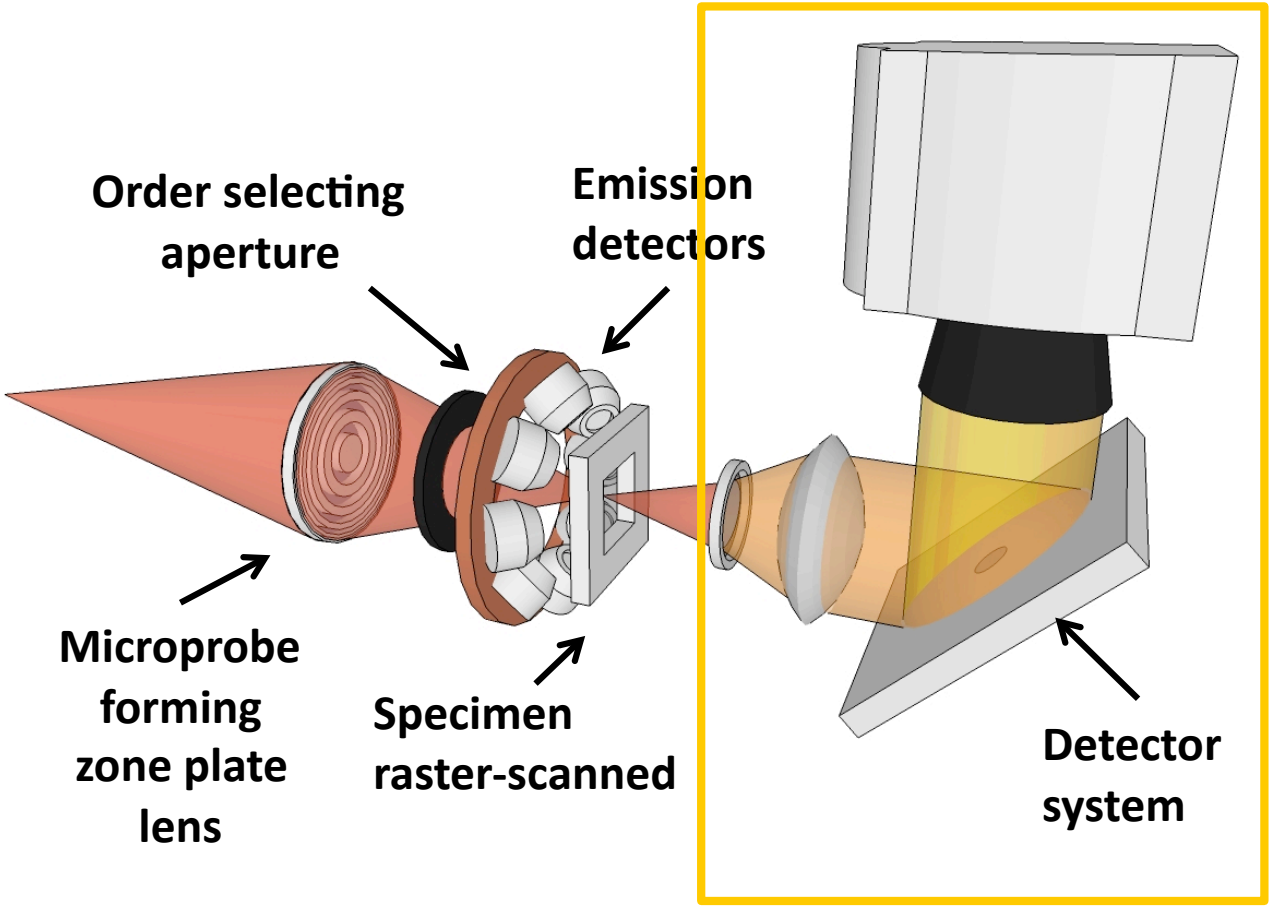


*Gunther Schmahl*

- Similar to conventional visible light microscope
- Analysis of morphology in transmission
- Fast imaging, dynamics, microtomography

# Imaging modes in X-ray microscopy

## The scanning transmission and emission mode

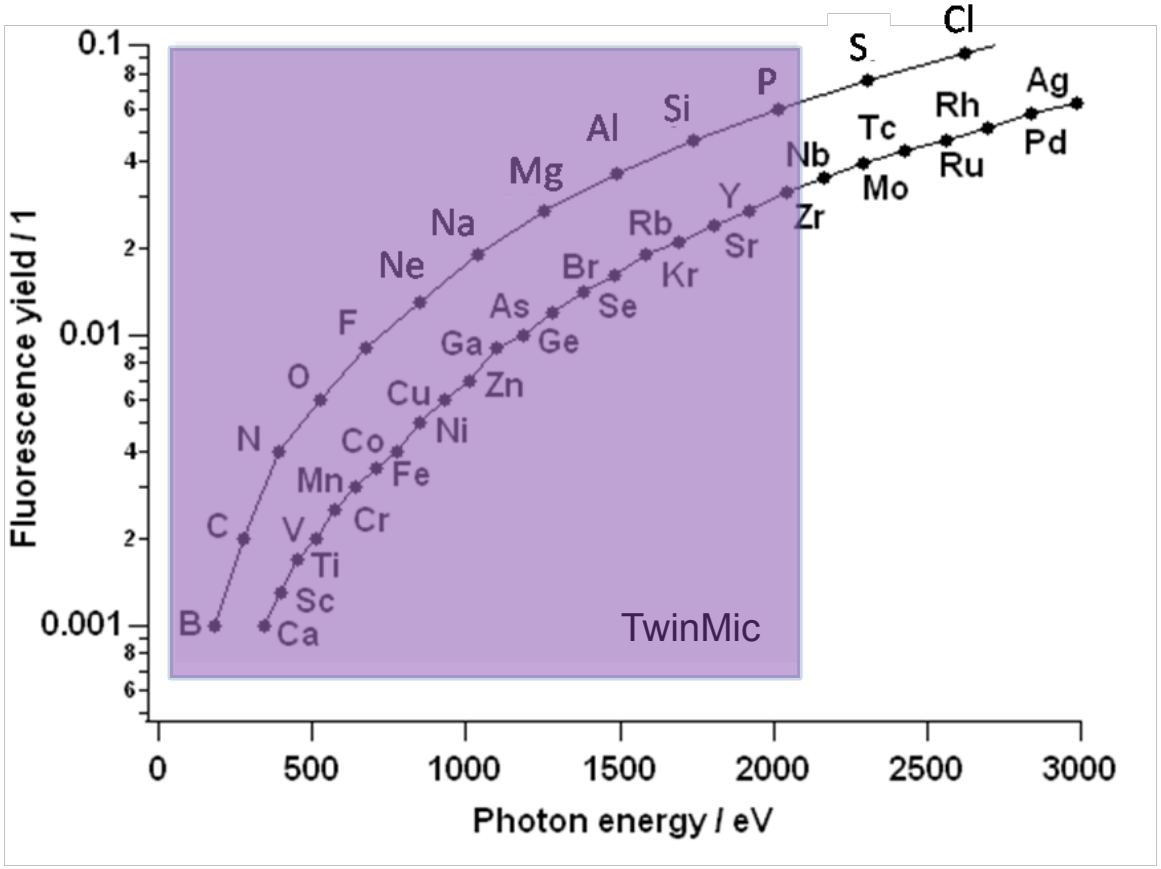


*Graeme R. Morrison*
*Janos Kirz*

- Implementation of configured detector systems for simultaneous acquisition of brightfield, differential phase contrast and darkfield
- Simultaneous acquisition of different transmission and emission signals
- Elemental mapping and chemical analysis
- Slower and more complex data acquisition

# A novelty: Low-energy X-ray fluorescence

## Simultaneous acquisition of absorption, differential phase contrast and LEXRF ?




**Detecting trace elements:**

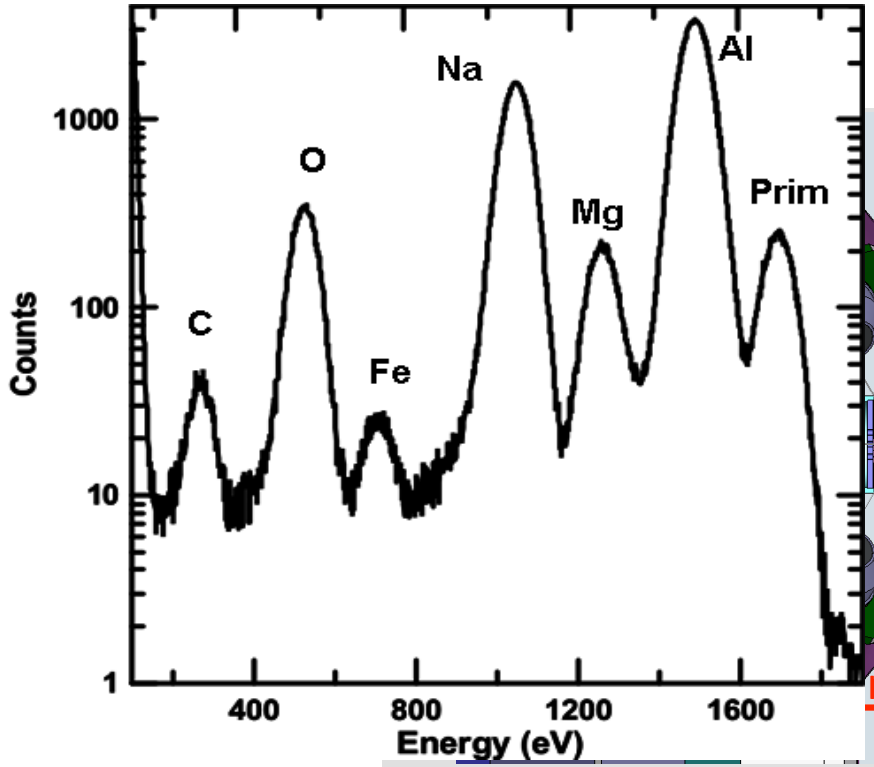
X-ray fluorescence: **~1000x better sensitivity** than electrons for trace elemental mapping (ion concentrations etc.). Parts per billion!

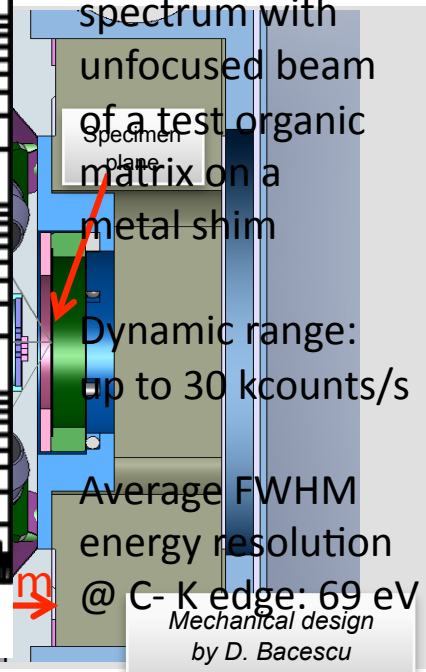
**Low fluorescence yields for soft X-rays:**

Is the signal sufficient for detecting trace elements in the ppm or ppb range?

# A novelty: Low-energy X-ray fluorescence

**Simultaneous acquisition of absorption, differential phase contrast and X-ray micro-fluorescence in STXM mode!**




TwinMic LEXRF spectrum with unfocused beam of a test organic matrix on a metal shim

Dynamic range: up to 30 kcounts/s

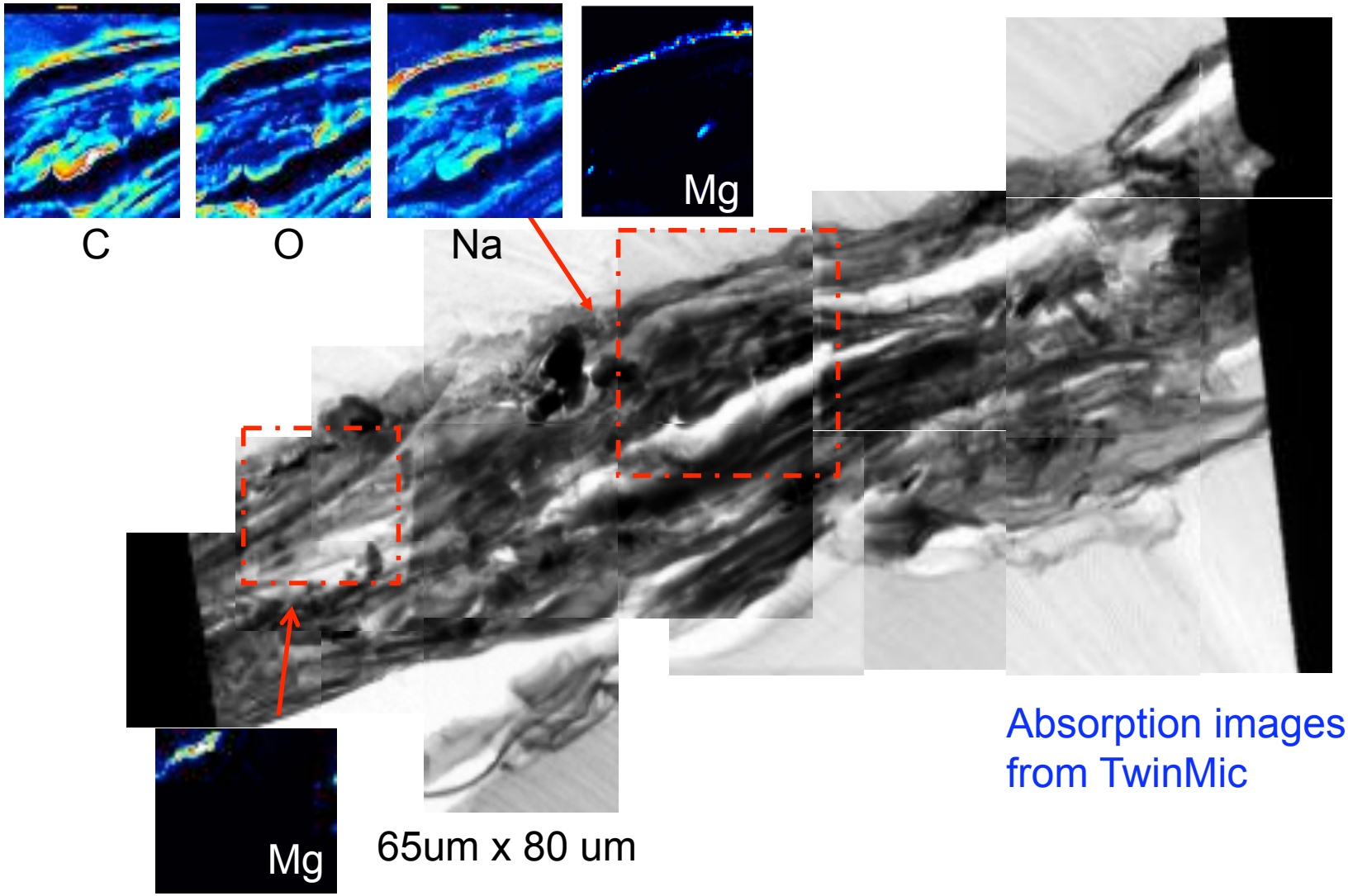
Average FWHM energy resolution @ C- K edge: 69 eV

*Mechanical design by D. Bacescu (Elettra)*

*A. Longoni et al., Politecnico Milano/ INFN and ELETTRA*

- Novel compact SDD technology
- Customized read-out electronics optimized to the TwinMic station
- Superior performance at low energies

# Paper conservation

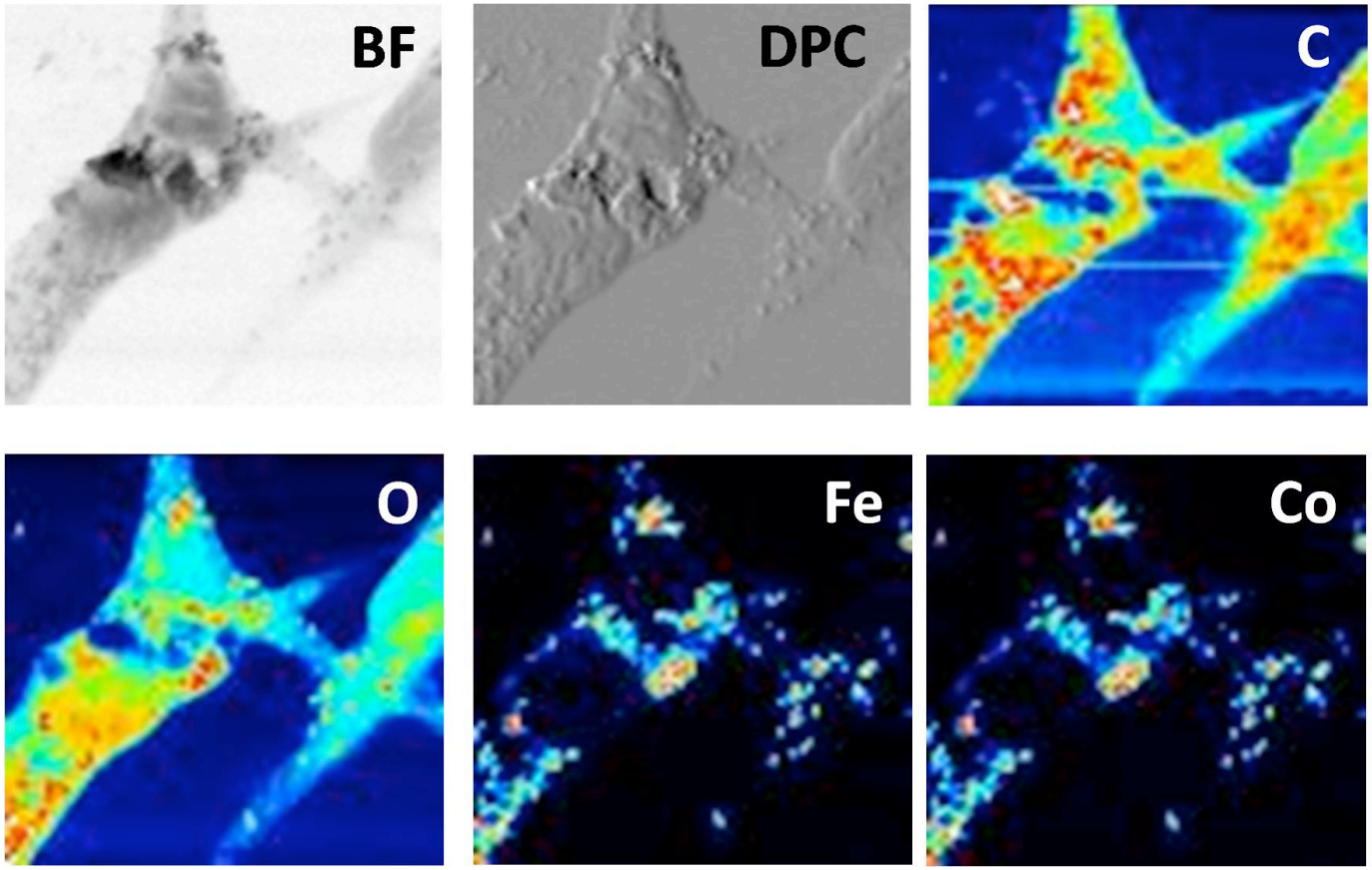



Absorption images from TwinMic

# Nanotoxicology: $CoFe_2O_4$ ENPs

*G. Ceccone, P. Marmorato, EC Joint Research Center, Ispra, I*

Localization of engineered nanoparticles (ENPs) inside a cell and on the possible effects on the cell metabolic behaviour




$CoFe_2O_4$ in mouse 3T3 fibroblast cells,
E=2019 eV, 25um x 35 um, 50 x 70 pixels, 15s/pixel

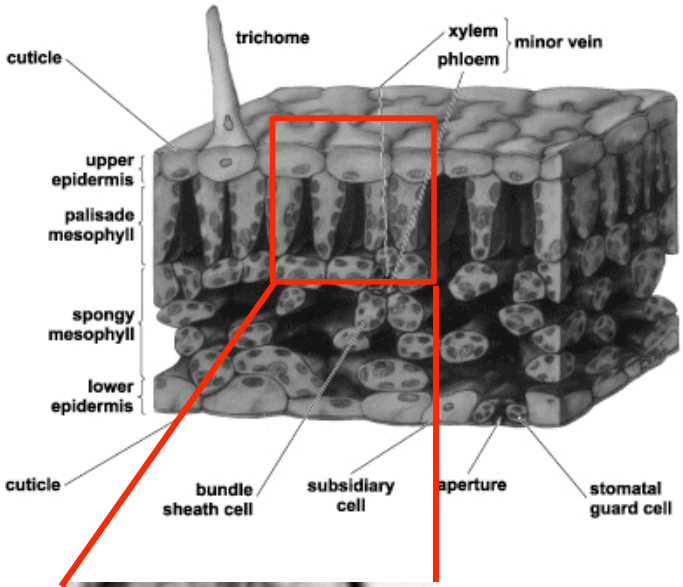
# Biotechnology: Al in tea leaves

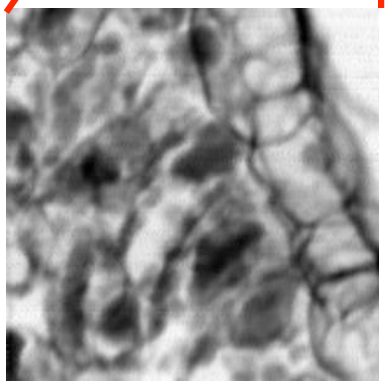
*Charlotte Poschenrieder, Uni Barcelona, ES*

*Katharina Vogel, Uni Ljubljana, SI*

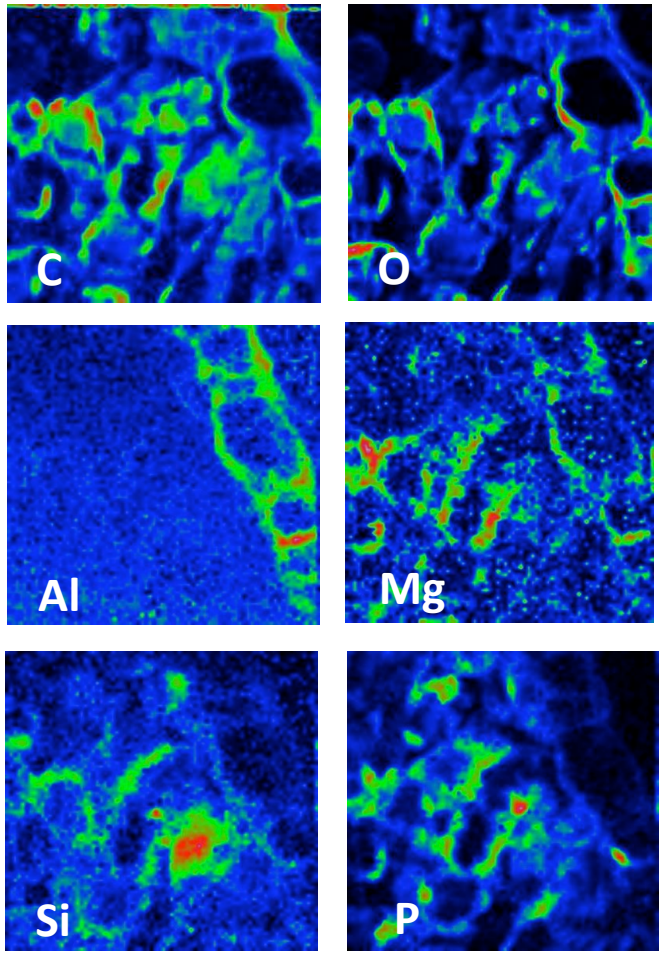
Functionality and toxicity of Al in tea leaves analyzed on sub-cellular level

**Cross-section of a leaf**



E=2.19 keV
80 x 80 $\mu m^2$
80 x 80 px
12s /px



# Conclusioni

- La fluorescenza X è una tecnica di analisi elementare veloce e non distruttiva
- Ha molti campi di applicazione
- Può essere usata durante per aiutare il restauro, la conservazione o semplicemente per studiare la tecnica di realizzazione
- Può essere usata come primo screening di un'opera d'arte

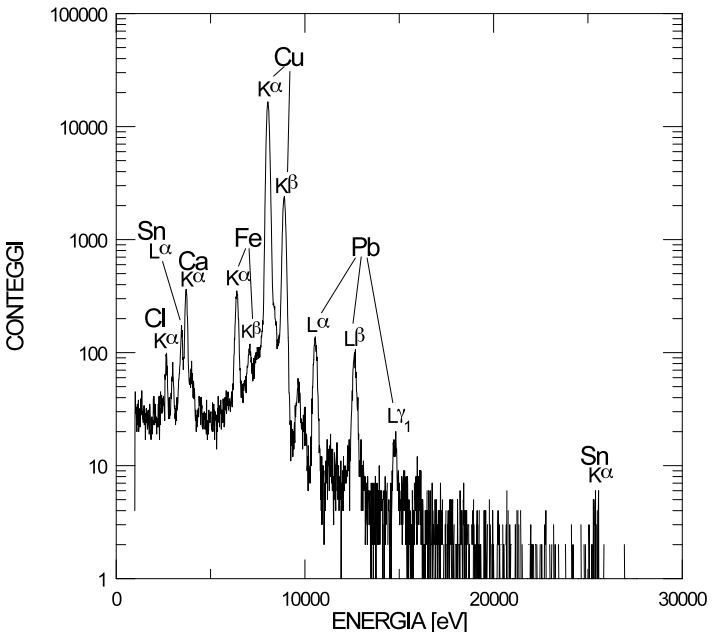
ma...

- Non è una tecnica esaustiva. Come tutte le tecniche di analisi andrebbe accoppiata ad altri metodi per fornire informazioni complementari che completano lo studio del materiale in esame

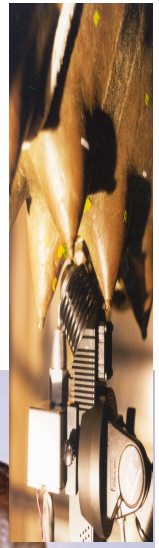
**Grazie per la vostra attenzione!!**

# Examples of XRF applications

- The mobility and the portability of the instrument allows the analysis of small inaccessible parts of the sample
- Measurements directly at archaeological sites




**Lupa Capitolina**



# Conclusioni analisi su statue bronzee

- L'analisi XRF consente di dare un'indicazione sul tipo di lega utilizzato
  $\Rightarrow$ può dare utili informazioni nel corso del restauro di un'opera d'arte

- La presenza di patina superficiale influenza la misura: la profondità di penetrazione del fascio è di qualche decina di $\mu$m

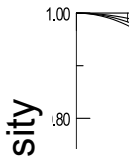
- La tecnica di analisi XRF non è di per sé esaustiva ma va affiancata ad altre tecniche (nel caso di statue ad esempio radiografie…)

- Le campagne di misure effettuate sono da ritenersi preliminari: sarebbe opportuno collaborare con esperti di archeo-metallurgia

C. Fiorini, A. Gianoncelli, A. Longoni, "A new portable spectrometer based on Silicon Drift Detector for non-destructive analyses on the cultural heritage", atti del Workshop Nazionale "Microelettronica e beni culturali", Firenze, 19 marzo 2001, pp. 74-83, 2002.

# Trend of the XRF intensity at different observation angles

$$h = \frac{1}{\mu_s^{ph}(E_s)} \frac{1}{\frac{1}{\sin\vartheta_{f1}} - \frac{1}{\sin\vartheta_{f2}}} \ln\left[\frac{I_{s2}}{I_{s1}} \frac{\mu_s(E_o) + \mu_s(E_s)\frac{\sin\vartheta_i}{\sin\vartheta_{f2}}}{\mu_s(E_o) + \mu_s(E_s)\frac{\sin\vartheta_i}{\sin\vartheta_{f1}}}\right]$$

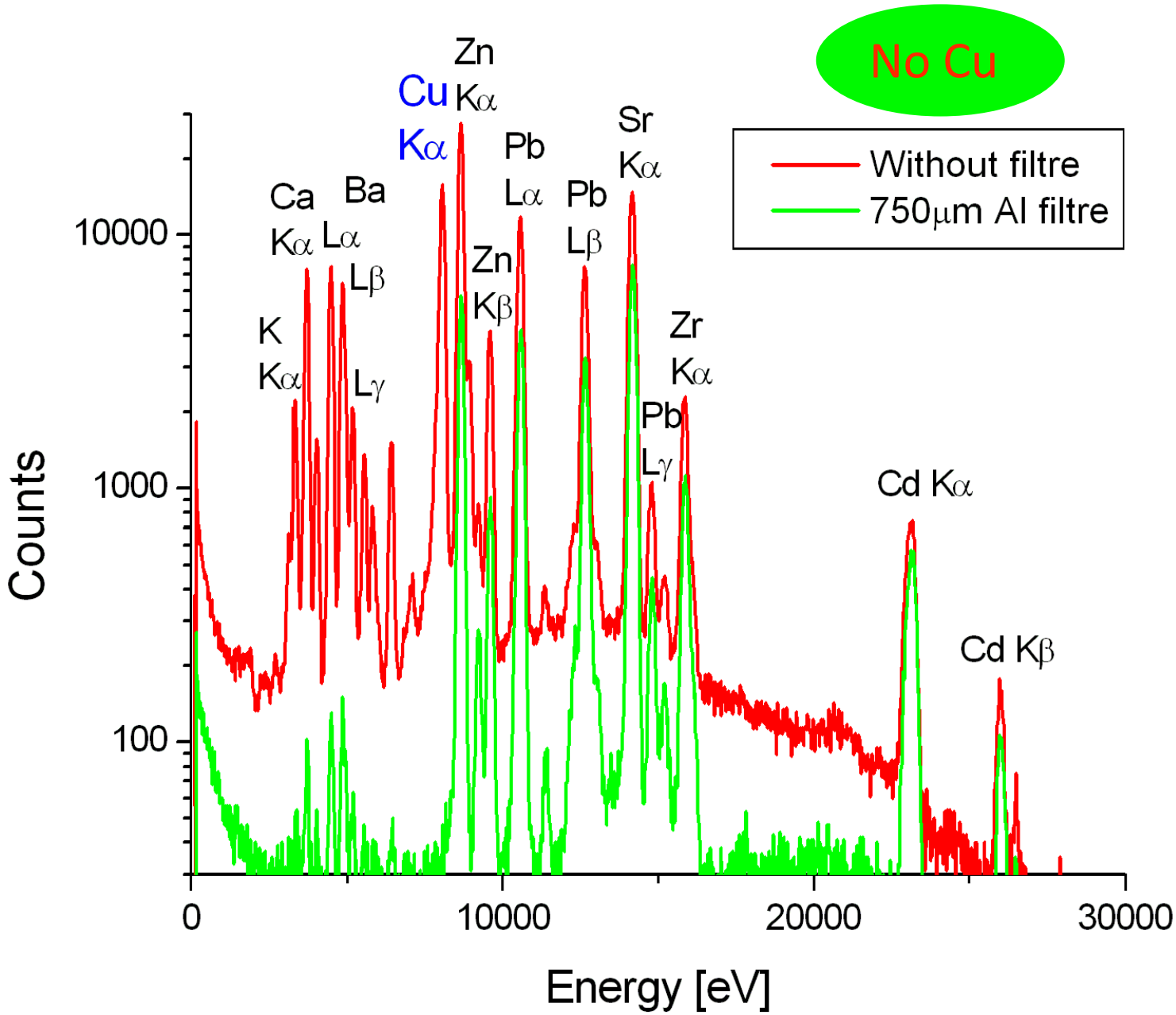



Normalised bulk intensity

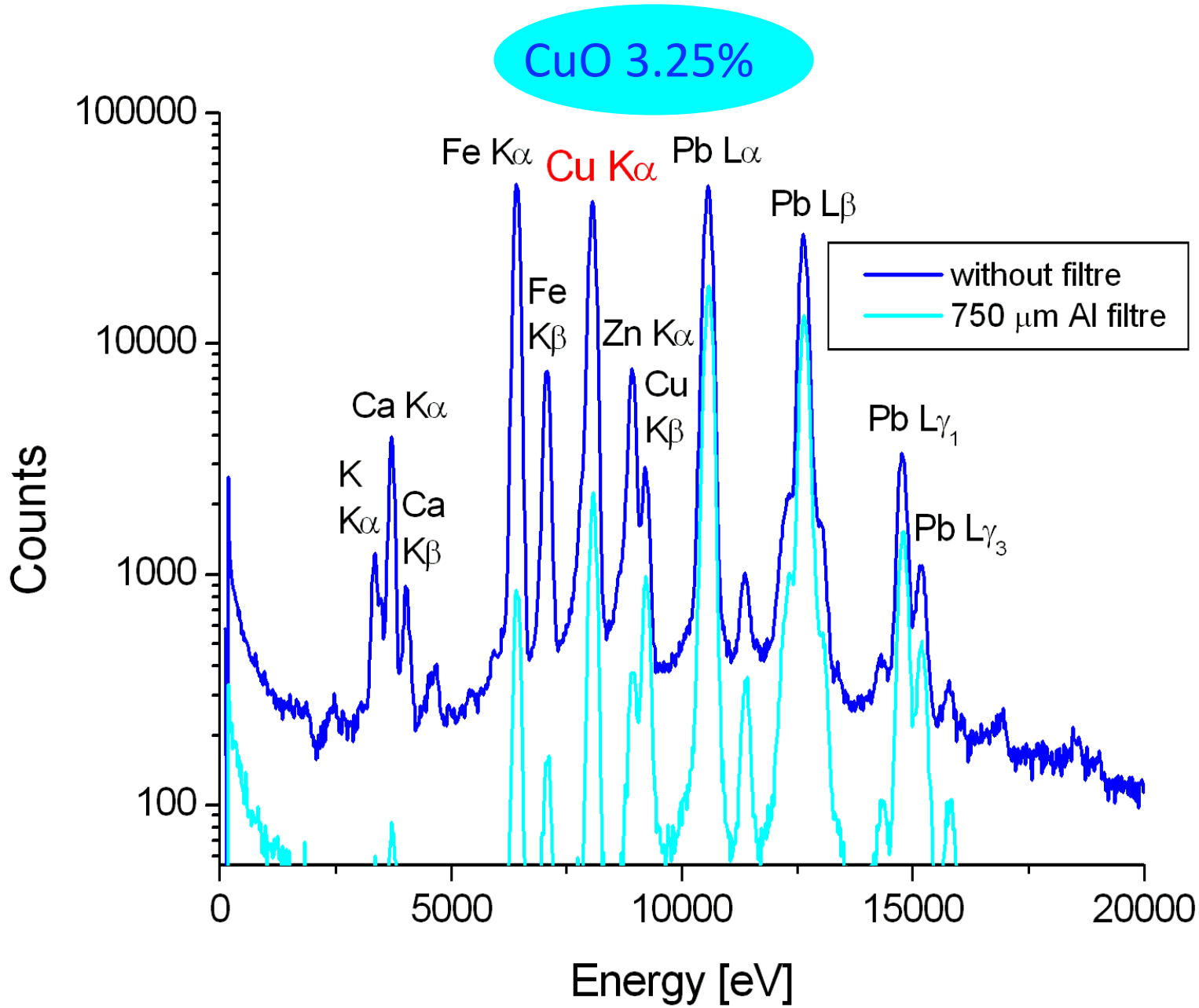
The coating thickness affects the angular dependence of the XRF intensity

The method doesn't require the coating to be fluorescent: we analyse the XRF intensity from the substrate attenuated by the coating

Detection angle


No Cu
Without filtre
750μm Al filtre
Counts
Energy [eV]
10000
1000
100
0
10000
20000
30000
K Kα
Ca Kα
Ba Lα
Lβ
Lγ
Cu Kα
Zn Kα
Zn Kβ
Pb Lα
Pb Lβ
Sr Kα
Pb Lγ
Zr Kα
Cd Kα
Cd Kβ

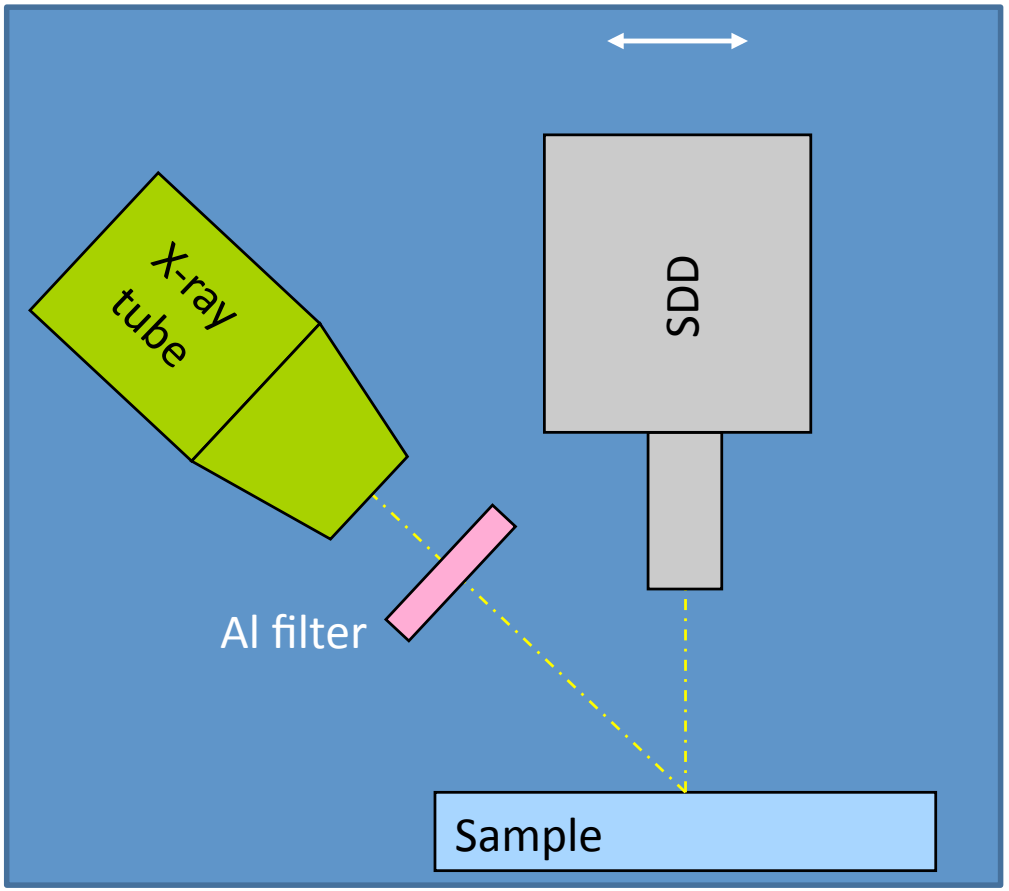
C2RMF


CuO 3.25%
Counts
Energy [eV]
100000
10000
1000
100
0
5000
10000
15000
20000
Fe Kα
Cu Kα
Pb Lα
Pb Lβ
Fe Kβ
Zn Kα
Cu Kβ
Ca Kα
K Kα
Ca Kβ
Pb Lγ1
Pb Lγ3
without filtre
750 μm Al filtre

# X-ray Fluorescence System

- X-ray with Cu anode
- SDD detector
- Al filter

| | Nist 1412 | Bgira4 |
|---|---|---|
| $SiO_2$ | 42.38 | 42.00 |
| $Al_2O_3$ | 7.52 | 3.58 |
| $Fe_2O_3$ | 0.031 | 3.01 |
| MgO | 4.69 | 1.50 |
| CaO | 4.53 | 4.07 |
| $NaO_2$ | 4.69 | 5.00 |
| $K_2O$ | 4.14 | 3.87 |
| $SO_3$ | | 0.26 |
| PbO | 4.4 | 30.40 |
| $SnO_2$ | | 3.02 |
| CuO | | 3.25 |
| SrO | 4.55 | |
| $LiO_2$ | 4.53 | |
| BaO | 4.67 | |
| ZnO | 4.48 | |
| CdO | 4.38 | |



# Conclusioni: Lupa Capitolina

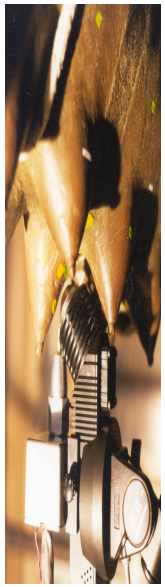
- Non esistono brusche variazioni ⇒ aggiunte successive poco probabili (confermate anche da radiografie)
- Simmetria nella distribuzione degli elementi chimici ⇒ fusione del bronzo in piedi
- In alcuni punti sono presenti tracce di Ca e a volte di Cl, residui dello strato che ricopriva la statua prima del restauro
- La concentrazione di Pb e Fe nelle zone di pelame del collo sono in media superiori a quelle delle zone alla stessa altezza nelle parti lisce dell'animale
- Mentre Pb e Fe hanno concentrazioni abbastanza uniformi su dorso e fianchi, la concentrazione di Sn presenta una forte diminuzione sui fianchi; concentrazioni basse di Sn anche in altri punti alla stessa altezza ⇒ forse disomogeneo rifornimento dei componenti durante la fusione
- Nei risultati si nota una dispersione dei dati da attribuirsi prevalentemente a disomogeneità locali della fusione o a effetti di disomogeneità della patina superficiale

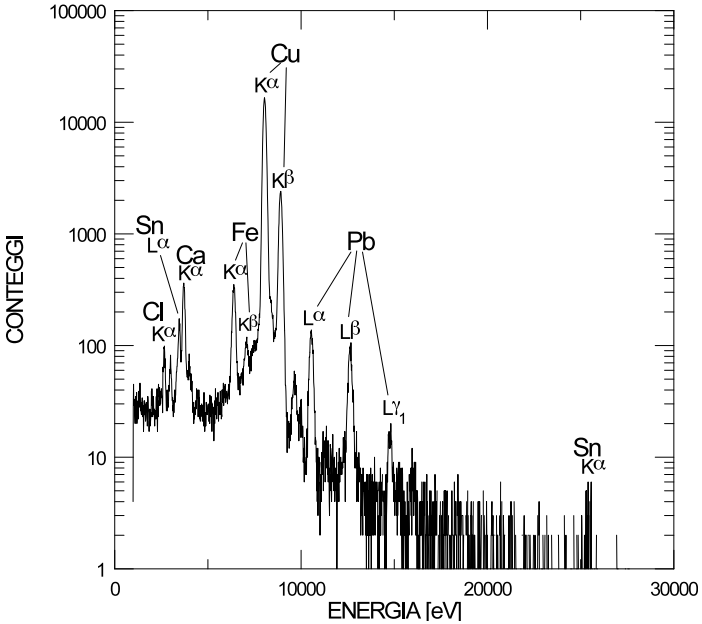
C. Fiorini, A. Gianoncelli, A. Longoni, "A new portable spectrometer based on Silicon Drift Detector for non-destructive analyses on the cultural heritage", atti del Workshop Nazionale "Microelettronica e beni culturali", Firenze, 19 marzo 2001, pp. 74-83, 2002.

# Lupa Capitolina

## Analisi della lega metallica

- La superficie di ogni punto analizzato è di forma approssimativamente circolare, con un diametro di circa 2 mm
- Le misure sono state eseguite senza rimuovere la patina superficiale
- La lega è risultata essere costituita da Cu, Sn, Pb e Fe



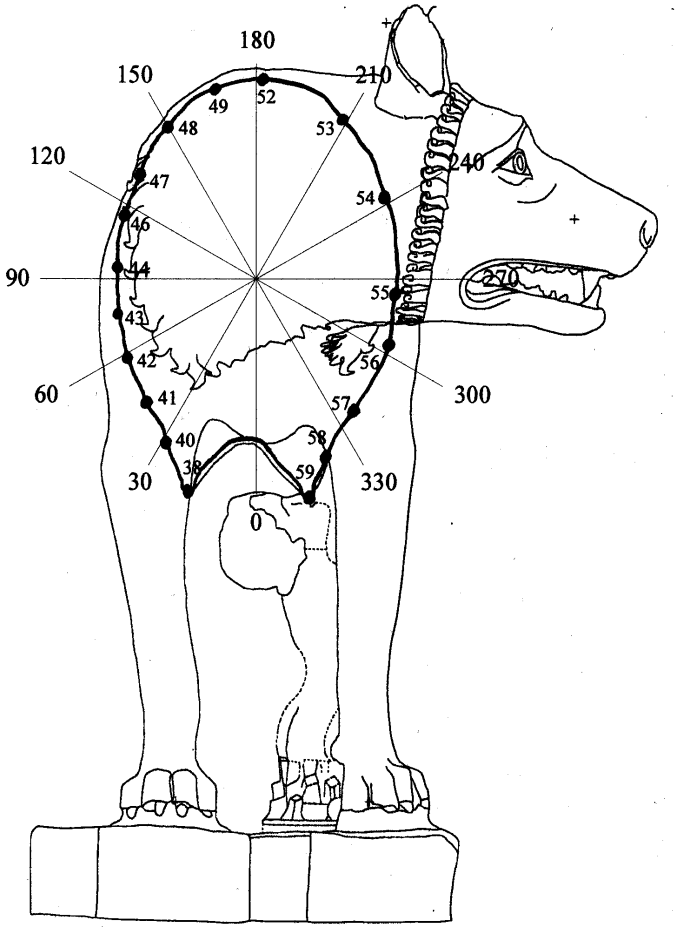


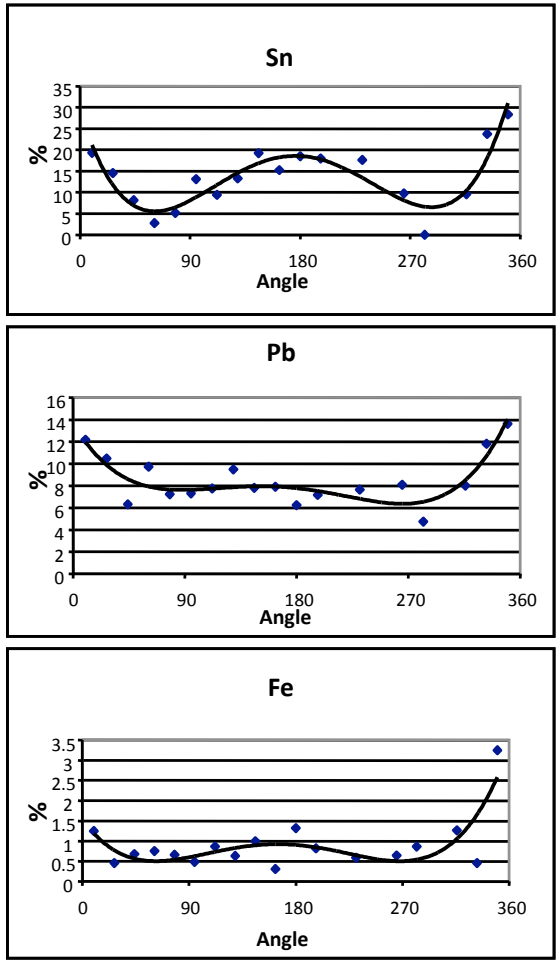

- La mobilità e la portatilità dello strumento hanno permesso di analizzare anche punti molto scomodi e difficilmente raggiungibili
- In totale sono stati analizzati 60 punti
- Tempo di misura: 300 secondi per punto (necessario a raccogliere una statistica adeguata)

C. Fiorini, A. Gianoncelli, A. Longoni, "A new portable spectrometer based on Silicon Drift Detector for non-destructive analyses on the cultural heritage", atti del Workshop Nazionale "Microelettronica e beni culturali", Firenze, 19 marzo 2001, pp. 74-83, 2002.

# Distribuzione degli elementi chimici

Analisi della circonferenza della statua: punti equispaziati fra loro di circa 5 cm



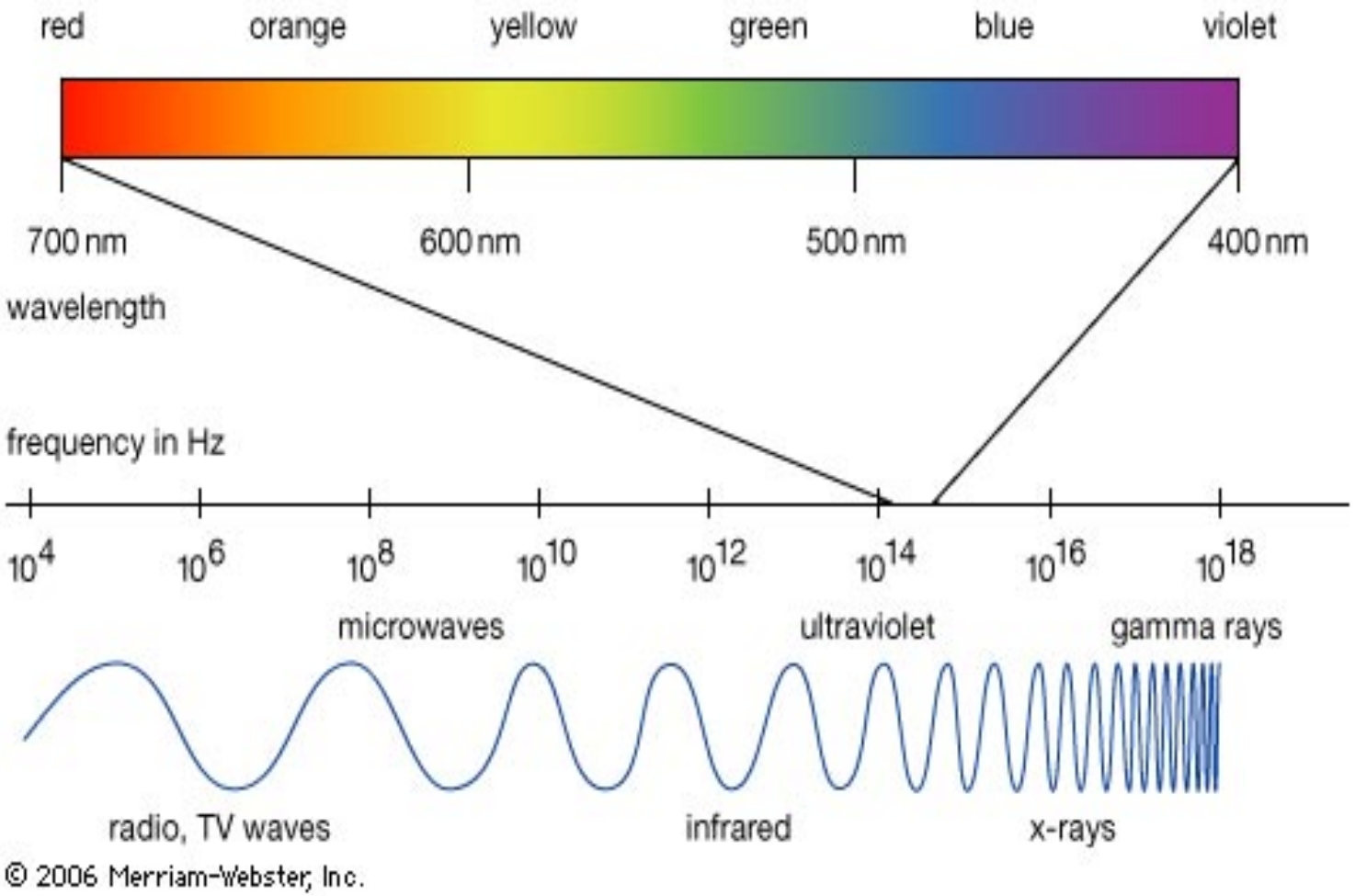

C. Fiorini, A. Gianoncelli, A. Longoni, "A new portable spectrometer based on Silicon Drift Detector for non-destructive analyses on the cultural heritage", atti del Workshop Nazionale "Microelettronica e beni culturali", Firenze, 19 marzo 2001, pp. 74-83, 2002.

# Conclusioni: Lupa Capitolina

- Non esistono brusche variazioni ⇒ aggiunte successive poco probabili (confermate anche da radiografie)
- Simmetria nella distribuzione degli elementi chimici ⇒ fusione del bronzo in piedi
- In alcuni punti sono presenti tracce di Ca e a volte di Cl, residui dello strato che ricopriva la statua prima del restauro
- La concentrazione di Pb e Fe nelle zone di pelame del collo sono in media superiori a quelle delle zone alla stessa altezza nelle parti lisce dell'animale
- Mentre Pb e Fe hanno concentrazioni abbastanza uniformi su dorso e fianchi, la concentrazione di Sn presenta una forte diminuzione sui fianchi; concentrazioni basse di Sn anche in altri punti alla stessa altezza ⇒ forse disomogeneo rifornimento dei componenti durante la fusione
- Nei risultati si nota una dispersione dei dati da attribuirsi prevalentemente a disomogeneità locali della fusione o a effetti di disomogeneità della patina superficiale

C. Fiorini, A. Gianoncelli, A. Longoni, "A new portable spectrometer based on Silicon Drift Detector for non-destructive analyses on the cultural heritage", atti del Workshop Nazionale "Microelettronica e beni culturali", Firenze, 19 marzo 2001, pp. 74-83, 2002.

# Electromagnetic spetrum



# X-ray spectroscopy

The considerable diagnostic power of x-rays is based on properties:

- Their wavelength is of the same order of magnitude as interatomic distances.

↓

- Interference patterns of the light in a beam passing a layer of a well-ordered material.

↓

- The positions of the constituent atoms in the basic unit of a periodic structure can be deduced, XRD (X-Ray Diffraction).

- The energy of the x-ray photons is of the order of binding energies of the most tightly bound electrons.

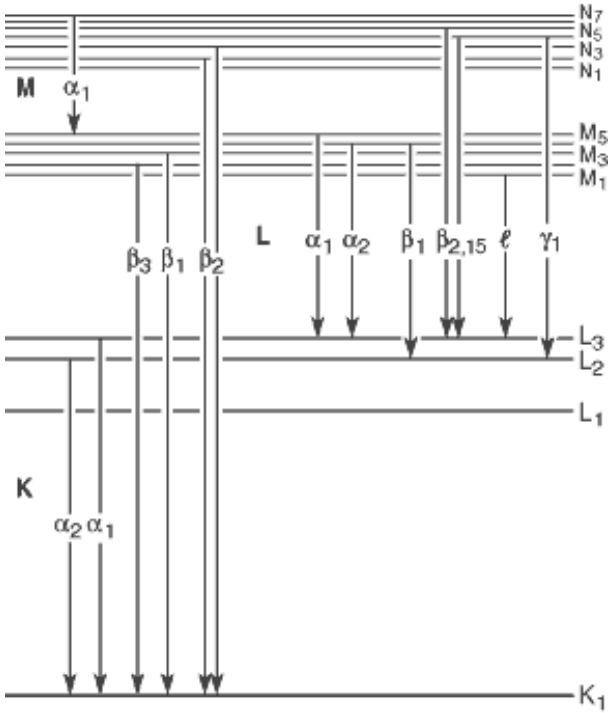
↓

- Fast and simple elemental analysis: the binding energies of the core electrons grow monotonically with atomic number (Moseley law)

↓

- Constituent elemental species of a sample can be identified simply from the energies of absorption edges (x-ray absorption spectrum) or from the energies of the characteristic x-ray lines (fluorescent radiation).

# X-ray Fluorescence (XRF)



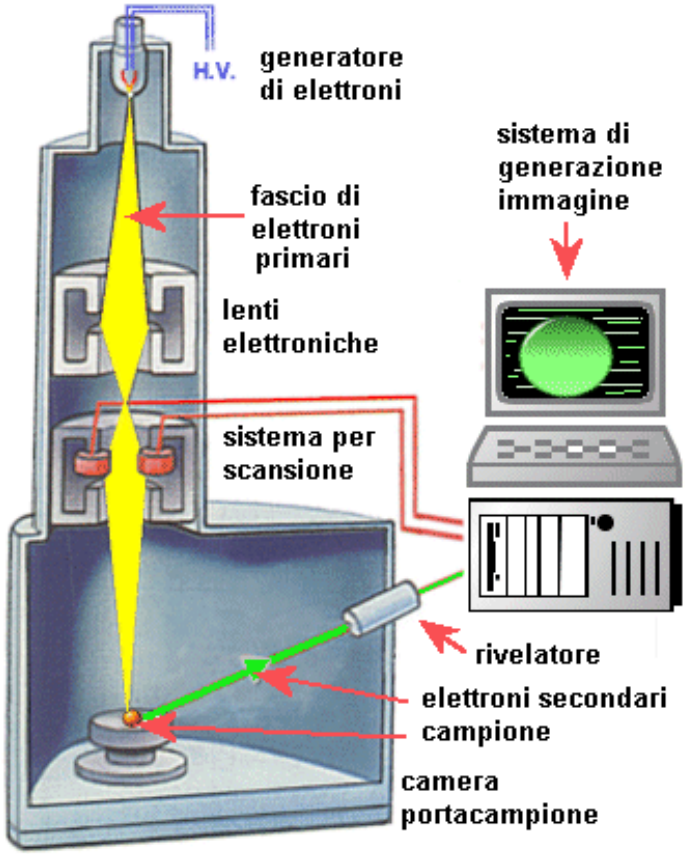

- **X-ray fluorescence (XRF)** is the phenomenon where an electron from an outer shell then drops into the unoccupied orbital, to fill the hole left behind. This transition gives off an X-ray of fixed, characteristic energy that can be detected by a fluorescence detector.
- The energy needed to eject a core electron is characteristic of each element, and so is the energy emitted by the transition. The transition of an L shell electron dropping into the K shell is termed a Kα transition, while an M shell electron dropping into the K shell is a Kß transition.

- Elemental analysis technique
- Inorganic compounds
- Non destructive (no sample preparation, in air, no damages on the sample)
- Analisys of the surface sample layers (the XRF photons must be able to exit the sample and reach the detector)

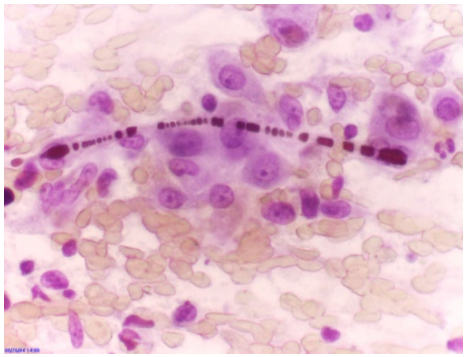
# X-ray sources

## Nanotoxicology: $CoFe_2O_4$ ENPs

- X-ray tubes
- Radioactive sources
- Electrons (SEM)
- Particle accelerators

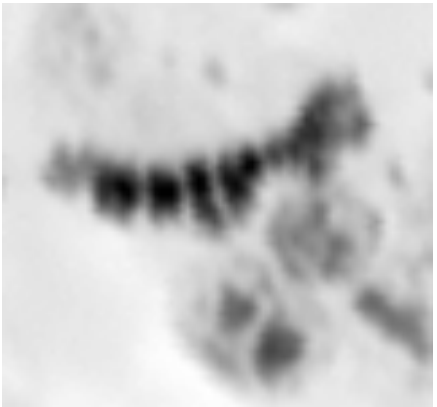


# Clinical medicine: Asbestos in lung tissue

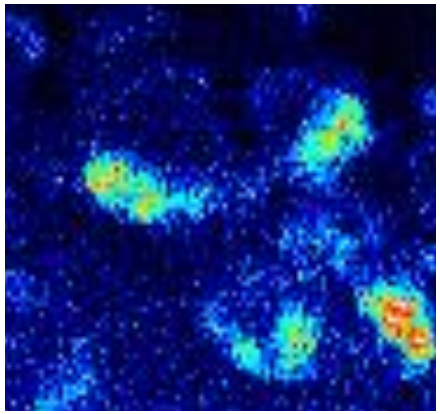


*M. Melato,*
*Monfalcone Hospital*
*L. Pascolo,*
*Sincrotrone Trieste*

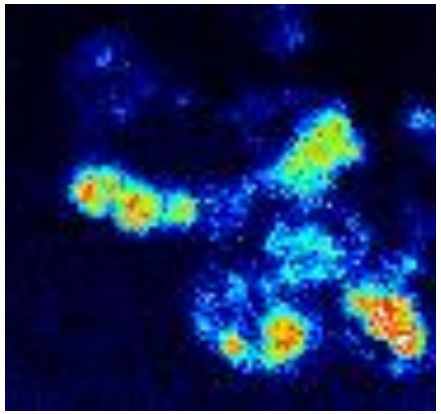
Cancer, death and differentiation of lung tissue due to asbestos



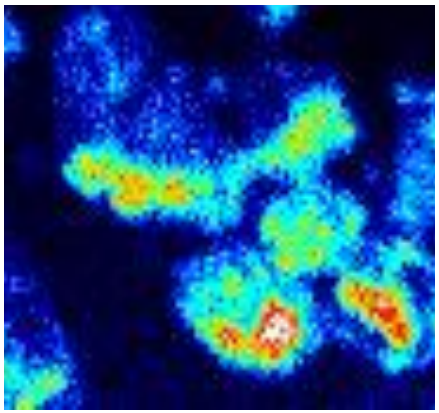
DPC



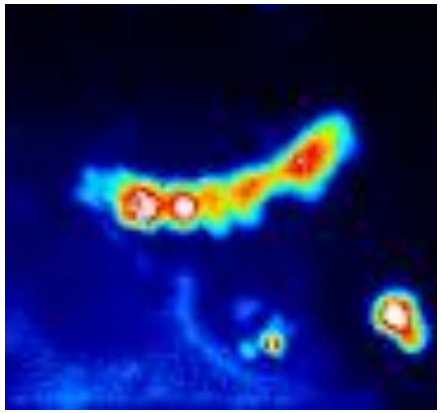
O



Fe



Mg



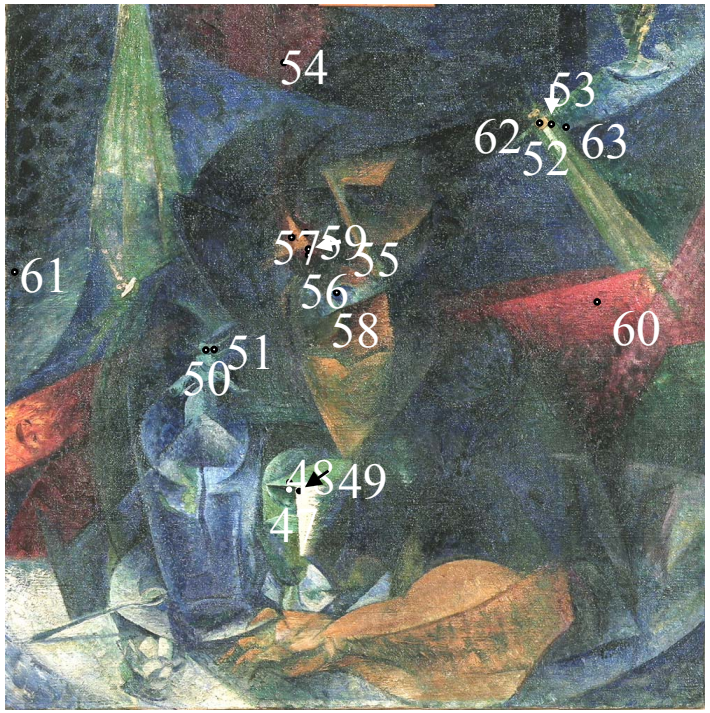
Si

E=2019 eV,
25μm x 35 μm,
25 x 35 pixels,
15s/pixel LEXRF

# Conclusioni Analisi XRF su dipinti

- In quasi tutti i punti presenza di Zn e Ba attribuibili all'uso di Bianco di Zn e Bianco di Ba utilizzati probabilmente per la preparazione o per schiarire i colori
- In "Scomposizione di donna al caffè" e "Sotto il pergolato a Napoli" si è riscontrata inoltre la presenza di Pb
- Per quanto riguarda i pigmenti non esiste una sostanziale differenza tra le tre opere, solo differente tecnica di stesura dei colori e diverso modo di campitura

- Ancora una volta necessità di usare contemporaneamente più tecniche di analisi complementari sotto la direzione di restauratori ed esperti in campo artistico




Donna al caffè (1912?)

A. Longoni, C. Fiorini, A. Gianoncelli, "Rapporto sulle misure XRF" ("Report on the XRF analyses"), in the publication "Umberto Boccioni - Analisi tecnica di Donna al Caffè, Il bevitore, Sotto la pergola a Napoli", della collana "Tecniche" delle Civiche Raccolte d'Arte di Milano, pp. 48-58, 2002