

Spettroscopia elementare

Il termine indica l'insieme delle tecniche analitiche che determinano *elementi* e non *composti*. Si tratta in realtà di tecniche aventi principi diversi. L'identificazione dei materiali coloranti avviene mediante la determinazione di uno o più elementi-chiave, benchè in alcuni casi non siano possibili risposte definitive

In linea di massima queste tecniche sono accomunate dai seguenti aspetti:

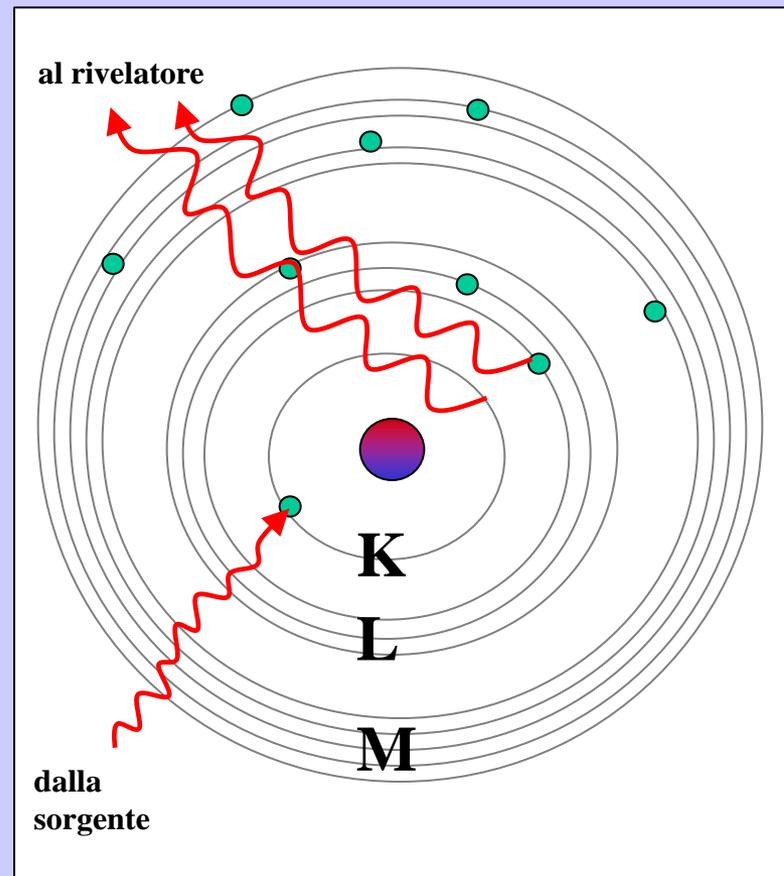
- Il campione è irraggiato con luce avente λ nella regione dei raggi X, dell'ultravioletto o del visibile, oppure con particelle (protoni)
- L'interazione con la luce o con le particelle genera una risposta dal campione in termini di emissione di luce o di particelle
- L'informazione è di tipo *elementare*, si determinano cioè gli elementi presenti nel campione
- Trattandosi di tecniche molto sensibili, la quantità di campione richiesto può essere di poche decine di mg
- Si lavora rilevando in risposta uno *spettro*, cioè il segnale su tutto l'intervallo utilizzato, in assorbimento o in emissione

Le tecniche elementari più utili nell'identificazione dei materiali coloranti sono la Fluorescenza a raggi X (XRF) e la Proton Induced X-Ray Emission (PIXE)

Fluorescenza a raggi X

La spettroscopia di Fluorescenza a raggi X è probabilmente la tecnica di analisi elementare più utilizzata nel campo dei beni culturali

In questa tecnica, il campione è colpito con un fascio di raggi X che causa l'espulsione di elettroni interni per effetto fotoelettrico (questi elettroni sono di interesse per altre tecniche spettroscopiche); le vacanze che si generano sono colmate mediante transizioni di elettroni esterni con emissione di raggi X specifici per ogni elemento

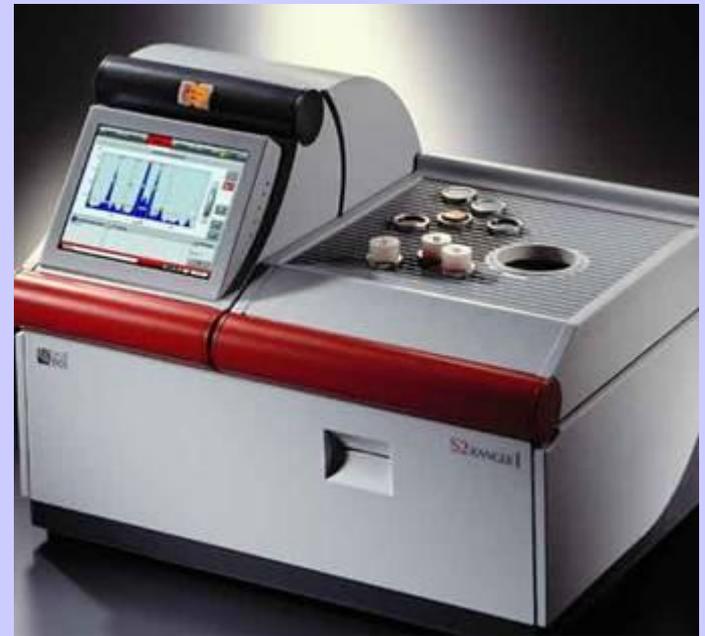


Modalità di analisi XRF

L'analisi XRF può essere effettuata in diverse configurazioni, a seconda del tipo di strumento impiegato e della geometria d'analisi. Possiamo distinguere tra:

- *strumenti da banco* nei quali si analizza un campione nella sua totalità; la quantità richiesta è inferiore a 1 g
- *strumenti da banco con microscopio*, (microXRF) nei quali è possibile analizzare un'area molto piccola, fino a poche decine di μm , sulla superficie del campione
- *strumenti portatili* che analizzano la superficie del campione, fino ad una profondità variabile a seconda

della composizione del campione stesso; gli strumenti più recenti sono dotati di microscopio e possono quindi analizzare spot micrometrici



Materiali analizzabili

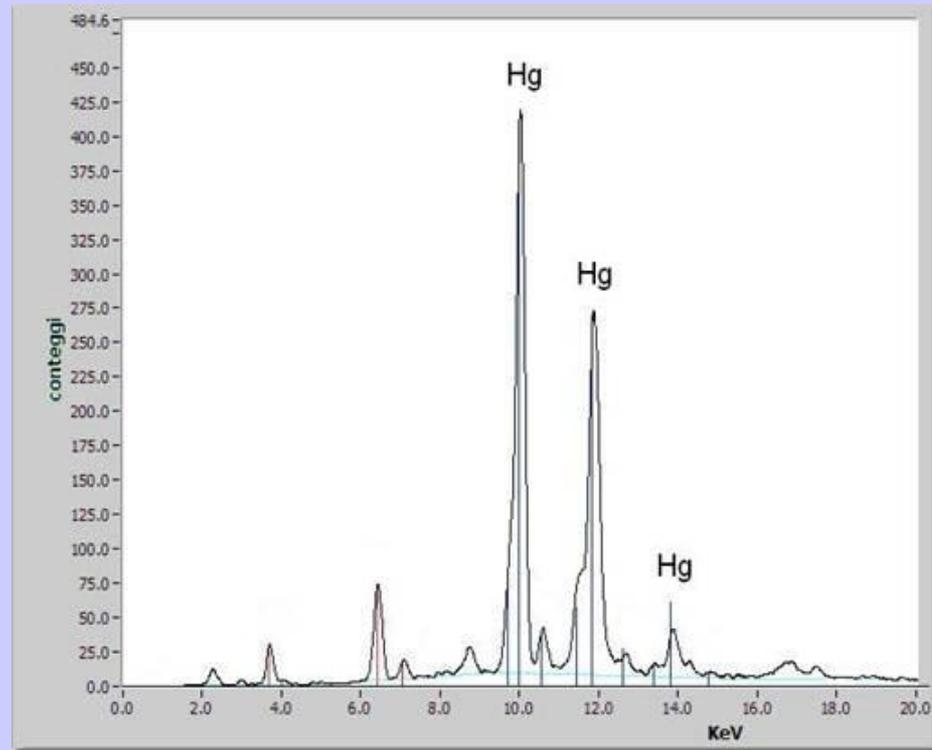
I campioni analizzabili con la tecnica XRF sono molto vari: dal codice miniato (sx) all'affresco (dx), per i quali è idonea la strumentazione portatile, nel qual caso l'analisi è non distruttiva.

Tutti i materiali a base inorganica (ceramica, vetro, metalli, materiali lapidei) possono essere analizzati con questa tecnica.



Caratterizzazione di pigmenti

Nonostante l'XRF dia un'informazione elementare, essa può essere utilizzata per l'identificazione dei pigmenti sulla base del riconoscimento di uno o più elementi chiave, es. il cinabro (solfuro di mercurio, HgS) può essere identificato dalla presenza di mercurio



Analisi di pigmenti mediante XRF

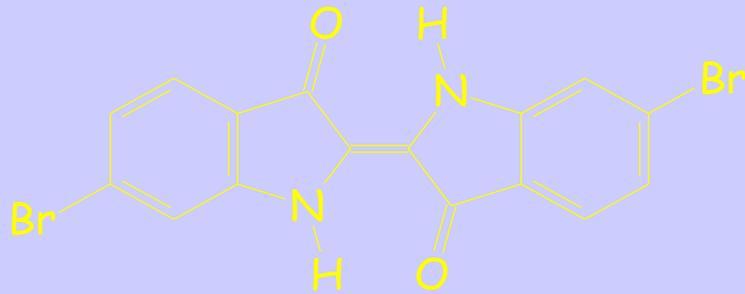
La tabella elenca alcuni pigmenti e coloranti identificabili con la spettroscopia XRF

Elementi chiave	Colore	Pigmento	Composizione
Arsenico	Giallo	<i>Orpimento</i>	As_2S_3
Bromo	Porpora	<i>Porpora di Tiro</i>	$\text{C}_{16}\text{H}_8\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2$
Cadmio	Giallo	<i>Giallo di Cadmio</i>	CdS
Cobalto	Blu	<i>Smaltino</i>	Silicato di cobalto e potassio
Ferro	Giallo, bruno, rosso, verde	<i>Terre, Ocre</i>	Miscele di ossidi di ferro e silicati
Manganese	Marrone scuro	<i>Bruno di Manganese</i>	MnO_2
Mercurio	Rosso	<i>Cinabro</i>	HgS
Piombo	Bianco	<i>Bianco Piombo</i>	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$
	Rosso	<i>Rosso Piombo</i>	Pb_3O_4
Rame	Blu	<i>Azzurrite</i>	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$
	Verde	<i>Malachite</i>	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$
Titanio	Bianco	<i>Bianco Titanio</i>	TiO_2
Antimonio + Piombo	Giallo	<i>Giallo Napoli</i>	$\text{Pb}_3(\text{SbO}_4)_2$
Calcio + Rame	Blu	<i>Blu Egiziano</i>	$\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$
Cromo + Piombo	Giallo	<i>Giallo Cromo</i>	PbCrO_4
	Rosso	<i>Rosso Cromo</i>	$\text{PbCrO}_4 \cdot \text{Pb(OH)}_2$

Limiti nell'analisi di pigmenti

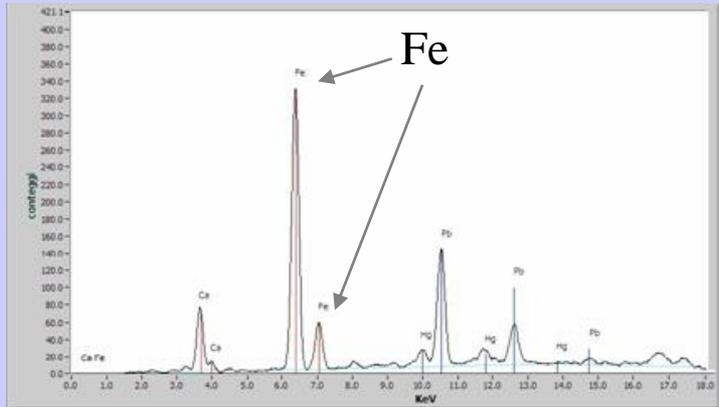
• La tecnica XRF presenta alcune limitazioni intrinseche che la rendono tecnica complementare e non indipendente nell'identificazione dei materiali coloranti:

- I limiti fisici di determinazione elementare permettono di rivelare atomi da Na a U (insufflando He); non è possibile quindi riconoscere pigmenti contenenti solo atomi leggeri (C, H, O) come i coloranti organici, tranne il caso particolare della *Porpora di Tiro*, colorante a struttura indigoide, identificabile per la presenza di atomi di bromo

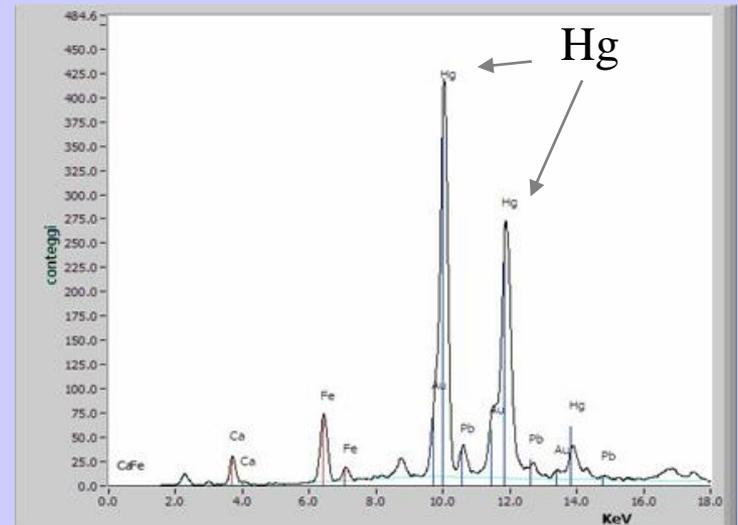
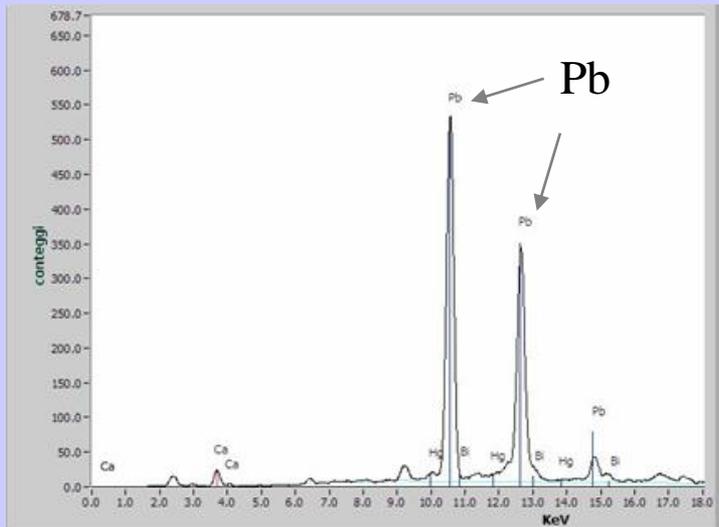


- La penetrazione e quindi la profondità di campionamento è poco controllabile (~100 µm) e richiede un'analisi critica del risultato

Pigmenti rossi



- **Gli spettri XRF identificano tre pigmenti rossi diversi: si nota il segnale di Fe nell'*ocra rossa* (sx alto), di Pb nel *minio* (sx basso) e di Hg nel *cinabro* (dx basso) oltre all'onnipresente Pb dalla biacca sottostante al pigmento**

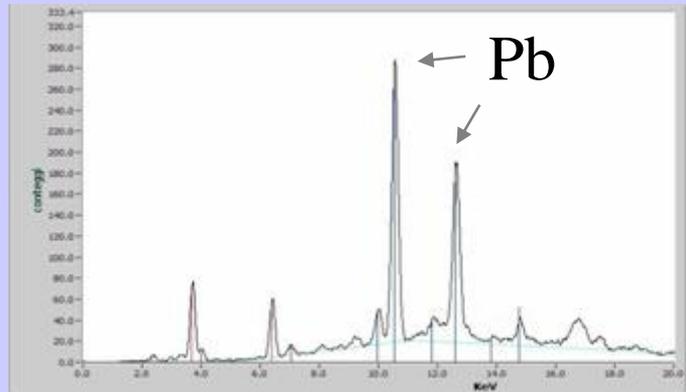


Pigmenti metallici

- Una caratteristica esclusiva dell'XRF e delle tecniche elementari è la possibilità di identificare i pigmenti a base metallica (oro, argento, ottone, bronzo, che sono ampiamente utilizzati per esempio nella decorazione dei manoscritti illuminati
- Tecniche molecolari (Raman, IR) possono confermare solo indirettamente la presenza di pigmenti metallici



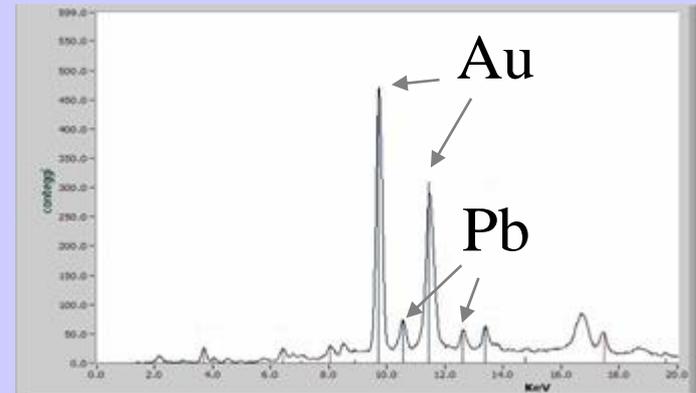
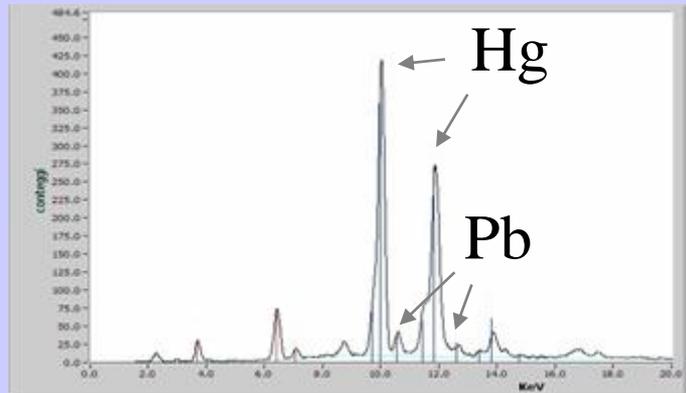
Strati sovrapposti



pigmento blu
lapislazzuli, $\text{Na}_{8-10}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_{2-4}$

pigmento rosso
cinabro, HgS

pigmento dorato
oro, Au



In alcuni casi la profondità di campionamento dell'XRF si può sfruttare vantaggiosamente per avere informazioni sugli strati sottostanti a quello superficiale: in questo esempio è evidente la presenza di piombo sotto tutti i pigmenti, probabilmente contenuto in uno strato di pigmento *bianco piombo* steso come strato preparatorio

In questo esempio è analizzata un'area pigmentata in verde (pigmento a base di Cu), adiacente ad un'area dorata (pigmento a base di Au): è evidente che sotto il pigmento verde è stato steso il pigmento in oro, permettendo di avere informazioni sull'ordine di stesura degli strati e quindi sulla tecnica di decorazione

