

Antonio Longoni
Carlo Fiorini
Chiara Guazzoni

Spettrometri XRF per analisi non distruttive nello studio e conservazione dei Beni Culturali

XRF Spectrometers for non-destructive analyses in Cultural Heritage study and conservation

Introduzione

Il Gruppo di ricerca sui *Rivelatori di Radiazione ed Elettronica Nucleare* del Dipartimento di Elettronica e Informazione del Politecnico di Milano si occupa dello sviluppo di strumentazione avanzata per lo studio dei materiali basata sull'analisi spettroscopica della fluorescenza X (XRF - X-Ray Fluorescence spectroscopy). Questa tecnica analitica, che consente di identificare gli elementi chimici presenti nel materiale, è non-distruttiva e si presta pertanto all'analisi di opere d'arte e materiali di interesse storico e archeologico. Viene utilizzato un nuovo tipo di rivelatore di radiazione, nato per applicazioni nel campo della Fisica delle particelle elementari e introdotto per la prima volta in strumenti per l'analisi dei Beni Culturali. Tale rivelatore, denominato SDD (Semiconductor Drift Detector) è stato ideato da Emilio Gatti (del Politecnico di Milano) e da P. Rehak (del Brookhaven National Laboratory, USA) nel 1983 [1]. Una pluriennale collaborazione internazionale comprendente il Politecnico di Milano, il Brookhaven National Laboratory e il Max Planck Institut di Monaco ha portato i SDD agli odierni elevati livelli di prestazioni e affidabilità. Le eccezionali prestazioni del SDD ne fanno il dispositivo ideale per la realizzazione di compatti strumenti di elevate prestazioni analitiche per analisi non-distruttive, svolte anche direttamente *sul campo* [2]. Nell'articolo, dopo una breve descrizione

Introduction

The research group on Radiation Detectors and Nuclear Electronics of Dipartimento di Elettronica e Informazione - Politecnico di Milano is involved in the development of advanced instrumentation for material analysis by means of X-Ray Fluorescence Spectroscopy (XRF).

analytical technique allows to identify the chemical elements composing the material under study in a non-destructive way. Therefore it is particularly suitable for the analysis of works of art and of material and manufactures of historical and archeological interest. For these analyses we use a novel radiation detector, originally developed for particle physics and used now for the first time in the instrumentation for the study of cultural heritage. The detector, called Semiconductor Drift Detector (SDD) was invented by E. Gatti (Politecnico di Milano) and P. Rehak (Brookhaven National Laboratory, USA) in 1983 [1]. Its high-level performances and reliability are the result of an international collaboration among Politecnico di Milano, Brookhaven National Laboratory (USA) and Max Planck Institut in Munich (Germany).

Thanks to its exceptional performances, the SDD is the ideal device for compact instrumentation suitable for on-field high-quality non-destructive analyses [2]. In this paper we present a short description of the developed instrumentation together with some of the results obtained in several measurements carried out on frescos, canvas, sculptures and jewels. At the end we describe an innovative spectrometer for elemental-mapping that we are developing [3] and that is particularly suited to analyse jewels, miniatures, and stratigraphical samples.

The portable spectrometer

Since the X-ray fluorescence lines emitted by an atom are univocally related to the emitting atom, the spectroscopical analysis of the X-rays emitted by a sample irradiated with a properly chosen X-ray source allows to identify the chemical elements forming the sample.

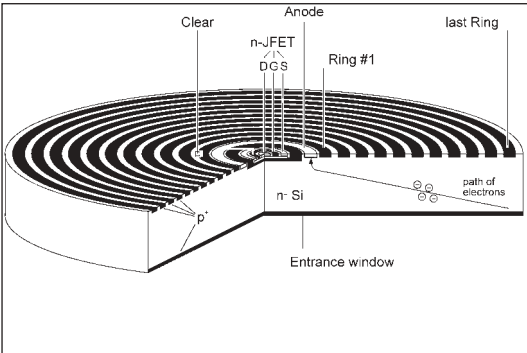
Moreover, in selected cases, it is possible to carry out also a quantitative analysis thus determining the mode of the sample.

The XRF spectrometer is composed by an X-ray source (in our case a miniaturized low-power X-ray generator), by an energy dispersive radiation detector (in our case a 5mm²-active area SDD, made of 300µm-thick high resistivity Silicon) and by an

1.

Struttura del Rivelatore a Deriva a Semiconduttore utilizzato per analisi XRF
Il transistore JFET, primo stadio dell'elettronica di amplificazione, è integrato all'interno dell'anodo di raccolta della carica

Structure of the semiconductor Drift Detector for XRF analyses. The front-end JFET transistor is integrated on the detector chip, within the ring-shaped charge-collecting anode



2.

Primo prototipo dello spettrometro XRF durante una misura su un telo funebre egizio presso i Musei Vaticani
First prototype of the XRF spectrometer during the analysis of an Egyptian Linen (Antinopolis, III century a.C.) at the Scientific Laboratories of the Vatican Museums



ne della strumentazione, si mostrano alcuni dei risultati ottenuti in numerose campagne di analisi su affreschi, dipinti su tela, sculture e gioielli. Si presenta infine un avanzatissimo spettrometro per *elemental mapping* (analisi della distribuzione spaziale degli elementi chimici) in fase di realizzazione presso il Gruppo di ricerca [3], di particolare interesse per l'analisi di gioielli, miniature, campioni stratigrafici.

Lo spettrometro portatile

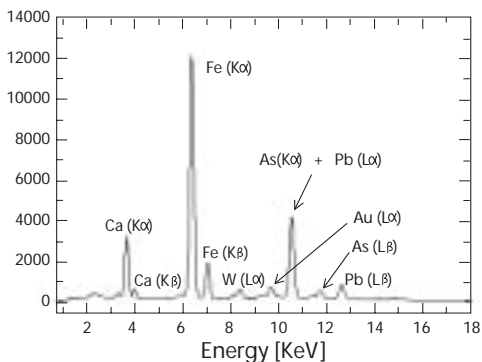
L'analisi spettroscopica della fluorescenza X emessa da un materiale eccitato da una opportuna sorgente di raggi X consente l'identificazione degli elementi chimici componenti il materiale stesso. I fotoni X di fluorescenza emessi da un atomo hanno infatti energie caratteristiche legate in maniera univoca all'atomo che li emette. È anche possibile, in opportune condizioni, determinare quantitativamente la composizione percentuale del materiale. Uno spettrometro XRF è composto essenzialmente da una sorgente di eccitazione X (nel nostro caso un tubo radiogeno X miniaturizzato di bassa potenza), da un rivelatore di radiazione capace di misurare l'energia dei raggi X (nel nostro caso un SDD in

electronic system for data acquisition and processing (in our case a portable multichannel analyzer connected to a notebook PC). While conventional detectors used for high-resolution XRF measurements (e.g. Lithium compensated Silicon detectors) operate at liquid nitrogen temperature (about 200 °C below zero), the SDD features excellent energy resolution near room temperature (few degrees below zero, easily obtained by a simple miniaturized thermoelectric cooler based on the Peltier effect). This feature allows to build compact spectrometers with high analytical performances, ideal for on-field measurements. Just for reference, the last generation SDDs (5mm² active area) feature an energy resolution of 135eV FWHM at the Mn Ka line at -10°C and with shaping times of the output signal in the microsecond range.

Figure 1 shows a schematic view of the SDD developed for XRF analysis. An external electrostatic field drifts the signal electrons generated by the incident radiation towards a small collecting anode located in the center of the detector. The field-effect transistor (JFET) integrated on-chip nearby the collecting anode acts as the first stage of the signal amplifying circuit. The low output capacitance and

3. Spettro di fluorescenza X dell'orecchino della figura femminile rappresentata nel telo funebre. Nello spettro si notano i picchi caratteristici del Ferro [Ocre gialla, Fe(OH)₃], Arsenico (Orpimento, As₂S₃) e Oro

XRF spectrum of the of the earring of the lady represented in the linen shown in figure 2, showing the characteristic lines of Iron (yellow ochre Fe(OH)₃), of Arsenic (Orpiment As₂S₃) and of Gold (Au)



Silicio ad elevata resistività, di 5 mm² di area attiva e 300 μm di spessore) e da un sistema elettronico per l'acquisizione e l'elaborazione dei dati (nel nostro caso un Analizzatore Multicanale portatile collegato ad un Personal Computer Notebook). I rivelatori di radiazione X classicamente utilizzati per analisi XRF ad alta risoluzione (ad esempio i rivelatori in Silicio compensato con Litio) devono essere raffreddati alla temperatura dell'azoto liquido (circa 200 °C sotto lo zero). Il SDD, al contrario, raggiunge elevate risoluzioni spettroscopiche a temperature prossime a quelle ambiente (pochi gradi centigradi sotto lo zero, raggiungibili con un semplice refrigeratore termoelettrico miniaturizzato di tipo Peltier). Questa peculiare caratteristica ha consentito di realizzare spettrometri di elevate prestazioni analitiche compatti e ideali per analisi *sul campo*. Un dato tecnico: i SDD dell'ultima generazione consentono di raggiungere una risoluzione spettroscopica dell'ordine dei 135 eV sulla riga di emissione X Ka del 55Fe, operando ad una temperatura di circa -10 °C e con tempi di formatura del segnale dell'ordine di 1 μs. La struttura del Rivelatore a Deriva a Semiconduttore sviluppato per analisi XRF è rappresentata in Figura 1.

4. Recente versione dello spettrometro XRF durante misure effettuate sulla Lupa Capitolina presso i Musei Capitolini in Roma

Recent version of the XRF spectrometer during the analysis of the 'Lupa Capitolina' at the Musei Capitolini in Rome



the integration of the front-end transistor allows to perform X-ray spectroscopy with excellent energy resolution.

The on-field measurement campaigns

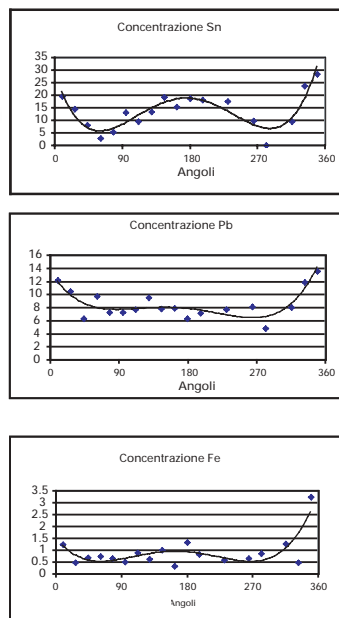
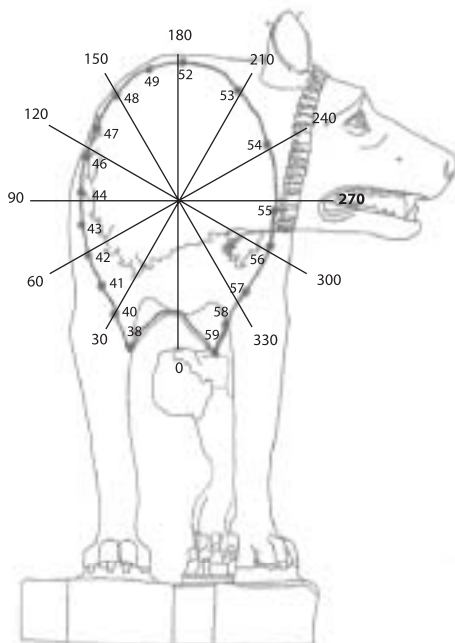
Figure 2 shows the first version of the XRF spectrometer during a measurement on an egyptian shroud of the III century a.C.

We performed these measurements during the preservative restoration of the found at the Vatican Museums (Vatican City).

The small dimensions and the handyness of the spectrometer allowed us to perform the measurement keeping the shroud in horizontal position thus avoiding the risk of detachment of pictorial fragments. Figure 3 shows the XRF spectrum of the earring of the female. Iron due to the yellow ochre Fe(OH)₃ and Arsenic, proper of the orpiment (arsenic trisulphid) As₂S₃ are clearly visible together with the spectral line of Gold that was used to make precious the earring surface.

Figure 4 shows a more recent version of the spectrometer that was used at the Capitoline Museums (Rome) in a measurement campaign on the Lupa Capitolina (Capitoline she-wolf). The measure-

5. Composizione percentuale della lega bronzea della Lupa misurata nei punti indicati
Elemental composition of the bronze alloy of the 'Lupa Capitolina', measured in the quoted positions



Gli elettroni generati nel silicio dall'interazione con la radiazione X, sotto l'azione di opportuni campi elettrostatici, derivano verso il piccolo anodo centrale dove vengono raccolti. Un transistor a effetto di campo (JFET) integrato accanto all'anodo costituisce il primo stadio del circuito di amplificazione del segnale. La bassa capacità di uscita del rivelatore e l'integrazione del transistor consentono di raggiungere elevate risoluzioni spettroscopiche.

Le campagne di analisi sul campo

Un primo prototipo dello spettrometro XRF è mostrato in Figura 2 in azione su di un telo funebre egizio del III secolo d.C.

Le misure sono state eseguite durante i lavori di restauro conservativo del reperto presso i Musei Vaticani (Città del Vaticano).

Le piccole dimensioni e la maneggevolezza dello spettrometro hanno consentito di mantenere orizzontale il telo, evitando così il rischio del distacco di frammenti pittorici. La Figura 3 mostra lo spettro di fluorescenza X dell'orecchino della figura femminile. Si nota la presenza di Ferro, relativo ad una Ocre gialla $Fe(OH)_3$ e di Arsenico, caratteristico dell'Orpimento As_2S_3 .

ment head shown in the photo comprises the miniaturised X-ray source, provided with the collimator and the laser pointer, the radiation detector with the cooling system and the electronic circuits needed for the detector biasing and for signal amplification. The analysis is performed by bringing the measurement head near the sample at 1cm distance. The X-ray collimated beam has a diameter of about 2mm. An easy placement of the spectrometer is achieved also for object with irregular shape thanks to its small dimensions.

Figure 5 shows the mode of the bronze alloy measured in the points highlighted in the figure itself (the percentage of Copper is not shown). We do not see any sharp variation in the elemental composition of the alloy. Therefore the hypothesis of the addition of the mammae (according to somebody performed in the Roman Age to celebrate the founders of the town) after the original melting (supposed of the Etruscan Age). The vertical symmetry of the inhomogeneity of the alloy composition is compatible with a melting procedure that kept the statue in the upright position.



Inoltre si notano le righe spettrali dell'Oro con cui era stata impreziosita la superficie dell'orecchino. La Figura 4 mostra una versione recente dello spettrometro durante alcune fasi delle analisi effettuate sulla Lupa Capitolina presso i Musei Capitolini (Roma). Nella testa di misura, visibile nella foto, sono compresi il tubo radiogeno miniaturizzato, dotato di collimatore e di laser di puntamento, il rivelatore di radiazione con il relativo sistema di raffreddamento, i circuiti elettronici per la polarizzazione del rivelatore e per l'amplificazione dei segnali generati dallo stesso. Durante l'analisi, la testa di misura viene avvicinata ad una distanza di circa 1 cm dal campione. Il fascio collimato di raggi X ha un diametro di circa 2 mm. La compattezza dello spettrometro permette un agevole posizionamento dello stesso anche in manufatti di forma complessa. La Figura 5 mostra la composizione percentuale della lega bronzea misurata nei punti indicati nella figura stessa (è omessa l'indicazione della percentuale di Rame). Non sono evidenti brusche variazioni della composizione della lega. Cade quindi l'ipotesi di una aggiunta, posteriore alla fusione originale (supposta di epoca etrusca), degli attributi femminili (secondo alcuni operata in epoca romana per esaltare i fondatori della città). La simmetria verticale della non-omogeneità della composizione della lega è compatibile con un procedimento di fusione dell'opera in posizione eretta.

Lo spettrometro per Elemental mapping

È in fase di sviluppo presso il Gruppo di ricerca uno spettrometro XRF progettato per determinare la distribuzione spaziale degli elementi chimici nel campione in esame. A differenza di quanto accade con i microscopi elettronici a scansione (SEM) la misura avviene in aria e non è necessario il prelievo di un campione dal manufatto né la sua metallizza-

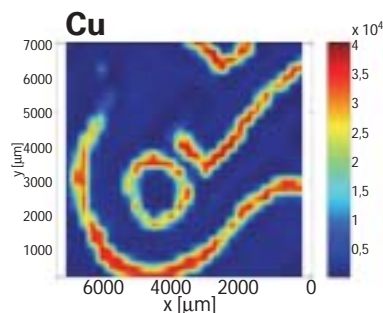
The spectrometer for elemental mapping

We are presently developing an XRF spectrometer designed to map the elemental composition of the chemical elements in the sample under test.

Differently from the measurements performed with the scanning electron microscope (SEM) the measurement is performed in air without taking out a sample from the object. Moreover the metallization of the sample is not needed, thus allowing a non-destructive characterization. The spectrometer mounts a ring-shaped monolithic array of SDDs. A polycapillar lens for X-rays is housed in the hole in the center of the array and is used to focus the exciting beam in a 100 μm -diameter spot on the sample. The assembly of the exciting source and of the detection head allows to make fast scans of the selected area with high spatial and energy resolution, thus giving a map of the chemical elements in the sample. Figure 6 shows the results of the analysis of a Lombard buckle of the VII century a.C. found near Trezzo d'Adda, Italy, presently at the Civic Archaeological Museum of Milano. The analysis shows the composition of the substrate (iron) and of the inlaid works (silver and copper).

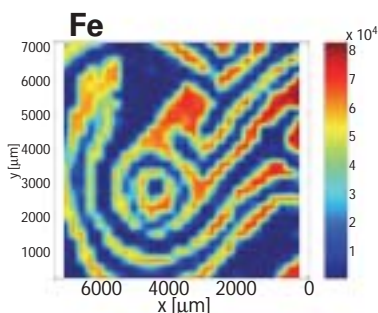
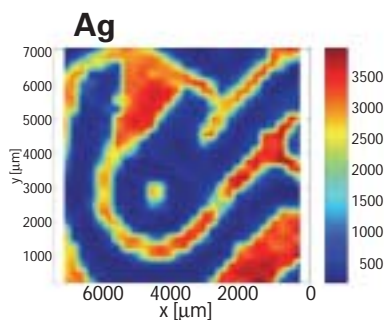
Acknowledgement

The contribution of A. Gianoncelli, S. Buzzetti and M. Bellini (PhD students and research collaborators) has been fundamental for the development of the spectrometers.



6.
Analisi eseguita con lo Spettrometro XRF per 'Elemental Mapping' di una guarnizione ageminata longobarda del VII secolo d.C. trovata presso Trezzo d'Adda, Italia (Civico museo Archeologico di Milano)

Analysis performed with the XRF Spectrometer for 'Elemental Mapping' of a Lombard buckle (inlaid work) of the VII century a.C. found near Trezzo d'Adda, Italy (Civic Archaeological Museum of Milano)



zione. L'analisi può pertanto essere non-distruttiva. Viene utilizzato un nuovissimo rivelatore costituito da una matrice monolitica di SDD disposti ad anello attorno un foro realizzato nel Silicio. Il fascio di eccitazione viene focalizzato per mezzo di una lente policapillare per raggi X e raggiunge il campione attraversando il foro nel rivelatore. L'area eccitata del campione ha un diametro di meno di 100 μm. La particolare struttura del sistema di eccitazione e rivelazione consente di operare in tempi brevi e con elevata risoluzione spaziale e spettroscopica scansioni dell'area interessata fornendo dettagliate immagini della distribuzione spaziale degli elementi chimici. La Figura 6 mostra i risultati dell'analisi di una guarnizione ageminata Longobarda del VII secolo d.C. trovata presso Trezzo d'Adda e conservata presso il Civico museo Archeologico di Milano. L'analisi mostra la composizione del substrato (ferro) e degli intarsi (argento e rame).

Ringraziamenti

Hanno partecipato allo sviluppo dei sistemi descritti i dottorandi ed assegnisti A. Gianoncelli, S. Buzzetti e M. Bellini. Il loro contributo è stato fondamentale.

BIBLIOGRAFIA / BIBLIOGRAPHY

[1]
E. Gatti, and P. Rehak, Nucl. Instr. and Meth., A 225, p. 608, (1984)

[2]
C. Fiorini, A. Longoni, IEEE Trans. on Nucl. Sci., vol. 46, n° 6, p. 2011, 1999

[3]
A. Longoni, C. Fiorini, C. Guazzoni, et al., IEEE Trans. on Nucl. Sci., vol. 49, n°3, p. 1001, 2002