

Valutazione del titolo di leghe preziose mediante analisi non distruttive

M. Actis Grande, M. Maccarini, A. Di Blasio, I. Forno

Il titolo delle leghe di metalli preziosi può essere valutato mediante diversi metodi, a partire dall'uso di tecniche comparative (la cosiddetta "prova al tocco") per arrivare ad analisi di estrema precisione come l'ICP-MS. La maggior parte delle prove, ed in particolare quelle che garantiscono le precisioni richieste dalla legge, sono però di natura distruttiva. Questo contrasta con le nuove esigenze del mercato, che richiedono una valutazione del titolo per ogni singolo pezzo o, al massimo, per lotto produttivo. Risulta quindi evidente la necessità di identificare una tecnica di analisi di tipo non distruttivo.

Il presente lavoro prende in esame l'utilizzo di analisi a Fluorescenza a Raggi X (EDXRF) applicata su leghe a base argento ed ha come scopo la definizione della correlazione tra parametri di analisi macchina, caratteristiche superficiali dei campioni (in termini di forma e di rugosità) e valori composizionali.

PAROLE CHIAVE: XRF - LEGHE PREZIOSE - TITOLO

INTRODUZIONE

I sistemi di analisi disponibili per definire il titolo di una lega preziosa sono molteplici e possono derivare da metodi di natura chimica, fisica o dalla pratica industriale di tutti i giorni. Tuttavia, solo alcuni tra questi sono applicabili per ottenere un risultato affidabile in breve tempo. Inoltre, nessuna delle tecniche finora ammesse a livello normativo internazionale per la valutazione del titolo dei metalli preziosi risulta essere di natura non distruttiva.

In letteratura sono disponibili numerose pubblicazioni relative all'uso della tecnica EDXRF per l'analisi dei materiali [1-9]. Gli aspetti teorici relativi alla tipologia di tecnica sono stati valutati a fondo nel corso degli ultimi due decenni; tuttavia, al fine di ottenere risultati più accurati, necessari per considerare la tecnica come assimilabile ad altri sistemi di analisi utilizzati dalle norme di riferimento dei metalli preziosi (coppellazione, metodi potenziometrici e ICP) risulta necessario valutare nel dettaglio la selezione dei parametri da impostare sugli strumenti e la preparazione di campioni adatti per l'analisi.

Sono stati sviluppati diversi modelli per capire il funzionamento dell'analisi EDXRF e per valutare l'influenza delle caratteristiche del campione sulla composizione chimica. Uno dei più completi è riassunto nell'equazione di Sherman [10], che è stata sviluppata per considerare il massimo numero di fattori attivi in una singola equazione. Il modello matematico è costruito seguendo la seguente equazione:

Equazione (1):

$$I_i = I_0 C_i \mu_i \rho c s c \theta_i \int_a^b \int_{d_1}^{d_2} \exp(-\mu_i \rho d_i - \mu_e) dx dy$$

Per ogni elemento in lega:

dove:

I_0 = intensità di eccitazione del filamento

I_i = intensità emessa dall' i-esimo analita, misurata dallo strumento

C_i = Concentrazione [in peso %] dell' i-esimo elemento

ρ = densità del campione

$\mu_{i,e}$ = coefficienti di assorbimento di massa relativi al campione in esame

θ_i = angolo di incidenza del fascio

a, b, d_1, d_2 = rugosità, dimensioni del modello

Marco Actis Grande

Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia,
Politecnico di Torino

**Michele Maccarini,
Alessandro Di Blasio,
Ilaria Forno**

Consorzio Prometeo

Non ferrous alloys

A partire dall'equazione di Sherman, è utile considerare la relazione tra l'intensità di eccitazione del filamento, la concentrazione effettiva dell'elemento in fase di analisi, la densità del campione ed alcune quantità dipendenti dal campione e dall'apparecchiatura in uso. Si può quindi definire la seguente equazione:

$$\text{Equazione (2) [1]:} \quad W_i = R_i M_i$$

con

$$R_i = \frac{I_{\text{campione},i}}{I_{\text{elemento-puro},i}}$$

W_i = quantità % in peso dell'elemento

M_i = effetto matrice

L'effetto matrice, come evidente dalla formula matematica, è imputabile alla macchina e al campione stesso. Esso può essere spiegato come una errata interpretazione delle intensità spettrali misurate dal rivelatore. Quando devono essere misurate le concentrazioni di due elementi con una sovrapposizione di picchi spettrali, una non corretta attribuzione di conteggi in uno o più picchi può alterare i rapporti di intensità e portare ad una errata quantificazione degli elementi.

Dall'equazione 1 si ricava che i parametri significativi sono: l'intensità I_0 ricevuta dal campione, la sua densità e la qualità della superficie, l'angolo del fascio, il modello geometrico utilizzato per approssimare la superficie e, infine, l'effetto matrice. Da un punto di vista scientifico, tutti gli elementi sono ugualmente importanti quando si sta cercando la migliore coerenza tra modello e le condizioni reali. Tuttavia, alcuni di essi in pratica possono essere trascurati; tipicamente, la densità e l'angolo del fascio [10].

Nell'analisi di oggetti massivi in metallo prezioso la densità normalmente non è interessata da variazioni sostanziali. Mentre l'angolo del fascio è tipicamente fisso e può quindi essere considerato

una costante del proprio sistema di misura. Per ridurre al minimo e controllare l'effetto matrice, deve essere effettuata una buona procedura di taratura, utilizzando campioni certificati. In genere un algoritmo dedicato dal software di analisi è responsabile di questa fase. L'analisi EDXRF è tuttavia soggetta ad una certa quantità di errore, ma l'elemento più importante da considerare è la sua ripetibilità.

Contrariamente a quanto avviene nell'analisi del titolo attraverso sistema di coppellazione, in cui eventuali errori possono essere indotti in maniera variabili dall'operatore stesso, per l'EDXRF l'errore dovuto alla macchina può essere misurato, caratterizzato e previsto.

L'analisi della letteratura dimostra come questi tipi di errori macchina possano essere analizzati sulla base di parametri fondamentali, ove i risultati relativi a prove senza standard di riferimento sono stati confrontati con quelli derivanti da prove con multi-standard. Mediante l'uso di curve di calibrazione appropriate, ottenute mediante l'uso di differenti standard con matrici specifiche, è stato possibile ottenere risultati convergenti con alto grado di precisione [11].

PROCEDURA SPERIMENTALE

Le attività di ricerca oggetto del presente lavoro è stata suddivisa in diverse fasi. In una prima fase, un insieme di leghe binarie di base Ag-Cu, con contenuto nominale definito, è stato colato, debitamente preparato ed analizzato mediante EDXRF, al fine di isolare gli effetti della rugosità superficiale e l'effetto matrice. I campioni analizzati mediante EDXRF sono poi stati inviati all'Ufficio Metrico delle Dogane Svizzere di Chiasso, dove sono state eseguite analisi (utilizzando specifiche aree definite) per mezzo del metodo potenziometrico. I valori ottenuti con tale prova certificata sono stati quindi confrontati con quelli ottenuti mediante EDXRF. In una seconda fase si è proceduto all'analisi di un sistema più complesso, sostituito da una lega a base Ag-Cu-Zn, per la quale si è utilizzato la stessa procedura di analisi.

La seguente tabella 1 riassume le differenti composizioni analizzate.

Tab. 1 - Composizione delle leghe analizzate
Compositions of analyzed alloys

Sistema	Composizione #	Composizione Nominale
Lega binaria Ag	1	Ag 920‰ – Cu bal.
	2	Ag 925‰ – Cu bal.
	3	Ag 930‰ – Cu bal.
Sterling silver commercial	4	Ag 925‰ – Cu, Zn, Ni bal.

Tutte le composizioni analizzate sono state fuse e colate in lingottiera mediante un forno ad induzione TopCast TVC10, disponibile nei laboratori del Politecnico di Torino, Sede di Alessandria. La temperatura di colata utilizzata per i diversi sistemi è stata pari a 980°C per tutte le leghe di argento.

Dai campioni prodotti, in forma di disco a diametro 40mm, sono stati ricavati segmenti da cui sono stati ottenuti campioni metallografici, in seguito lucidati mediante carte abrasive. Le analisi sui

campioni sono state condotte con valori di finitura superficiale differente, valutata mediante micro-profilometro, utilizzato (normale all'asse di lucidatura) per valutare la rugosità della superficie prima di ogni prova. Al fine di ottenere una serie completa di risultati, in grado di consentire una adeguata base statistica, sono state studiate differenti combinazioni di parametri collimatore/correnti di eccitazione del filamento.

Leghe non ferrose

Tab. 2 - Schema riassuntivo delle condizioni di analisi strumentale
Analysis conditions investigated

	Collimatori (mm)			
Corrente di eccitazione del filamento [mA]	0.2	0.6	1	2
75	12 condizioni di analisi			
375				
750				

I risultati relativi alle analisi EDXRF condotte sulle leghe di Ag binarie (composizioni 1-3) sono stati combinati con quanto derivante dalle prove condotte dalla Dogana Svizzera, al fine di definire gli intervalli di rugosità superficiale nei quali l'analisi spettrometrica sia in grado di fornire i valori più prossimi al valore certificato di argento, sulla base dei differenti accoppiamenti collimatore/corrente di filamento.

In queste analisi, sono state imposte alcune condizioni al contorno in modo tale da poter estrapolare una selezione di risultati rappresentativi per ogni condizione di prova.

In particolare, per ogni lega binaria di argento è stata osservata la seguente procedura:

- Per ciascun rivelatore e
- ciascuna corrente di filamento, su ogni valore di rugosità preso in esame, sono stati considerati almeno tre valori di misura relativi al tenore di argento.
- La deviazione di questi tre valori da quello derivante dall'analisi certificata svolta nel laboratorio esterno è stata calcolata utilizzando la seguente equazione:

Equazione (3)

$$\Delta Ag_{i,I,\emptyset,Ra} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_{i,I,\emptyset,Ra} - x_c)^2}{N}}$$

ove:

x_c : valore di argento da analisi certificata
 $x_{i,I,\emptyset,Ra}$: i -valore registrato dall' EDXRF, utilizzando la corrente di filamento I , il diametro del collimatore \emptyset alla rugosità Ra

N : numero di misure realizzate (min N=3);

- Il ΔAg relativo ad ogni corrente di filamento è stato correlato alla rugosità mediante la realizzazione di opportuni grafici
- Sono stati selezionati intervalli di rugosità costituiti da almeno tre punti del grafico ΔAg per ogni collimatore e ogni corrente di filamento caratterizzati da una differenza massima dello 0.5%
- E' stato eseguito il calcolo della $\Delta Ag_{i,I,\emptyset}$ media corrispondente all'intervallo selezionato e relative deviazione standard

- E' stato eseguito il confronto tra le differenti $\Delta Ag_{i,I,\emptyset}$ relative alle diverse rugosità, al fine di raggiungere parametri di set-up, con lo scopo ultimo di convergere rispetto ai valori derivanti dall'analisi certificata

La migliore combinazione di tali valori è stata utilizzata per definire il migliore set-up della macchina e le migliori condizioni di lavoro.

Le condizioni operative verificate sulle diverse leghe binarie esaminate sono quindi state utilizzate come punto di partenza per la valutazione di una lega di argento più complessa.

RISULTATI ED ANALISI

I risultati di analisi per ogni lega sono stati raccolti sotto forma di grafico in modo da poter evidenziare eventuali correlazioni tra intensità di corrente, dimensione del collimatore utilizzati per l'analisi e rugosità del campione sul titolo misurato.

Un esempio tipico di grafico derivante dall'analisi della lega binaria è riportato nella seguente figura 1:

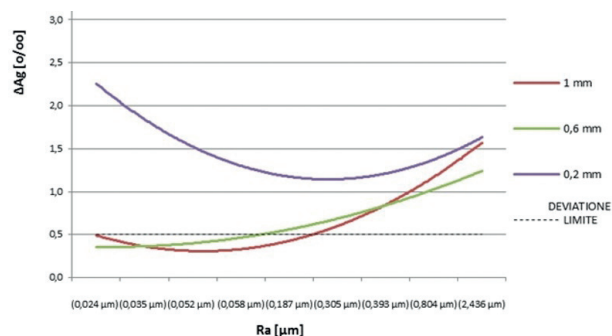


Fig. 1 - Lega Ag 925 - ΔAg @ 750 mA di corrente di filamento
Alloy Ag 925 - ΔAg @ 750 mA filament excitation current

Le analisi effettuate sulle leghe binarie hanno dimostrato che non tutte le combinazioni di rugosità superficiale e parametri della macchina sono valide per ottenere una corretta valutazione del contenuto del metallo prezioso. Alcune combinazioni sono meno sensibili alle condizioni della superficie rispetto ad altre; la più bassa rugosità media Ra non fornisce necessariamente sempre le migliori condizioni in termini di precisione dello spettrometro. Al crescere della complessità della lega, poi, si osserva un trend differente delle curve, come riportato nella seguente figura 2.

Non ferrous alloys

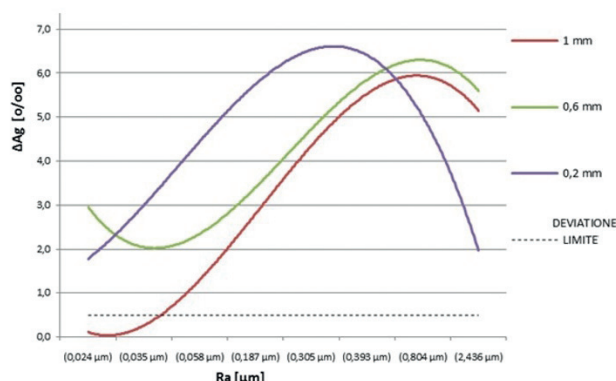


Fig. 2 - Lega Ag-Cu-Zn-Ni - ΔAg @ 750 mA di corrente di filamento
Alloy Ag-Cu-Zn-Ni - ΔAg @ 750 mA filament excitation current

I risultati delle analisi si sono dimostrati convergenti nel fornire, come migliore apertura del collimatore, quella con diametro pari ad 1mm in tutti i sistemi esaminati. Verificata sperimentalmente tale indicazione, l'analisi si è concentrata sull'esame dell'influenza dell'effetto matrice sui valori

misurati dallo strumento EDXRF. Per realizzare ciò, è stata mantenuta fissa l'apertura del collimatore e si è valutata l'influenza dell'intensità di corrente sulle varie linee di tendenza relative ai sistemi considerati nello studio. I risultati sono riportati nella seguente figura 3.

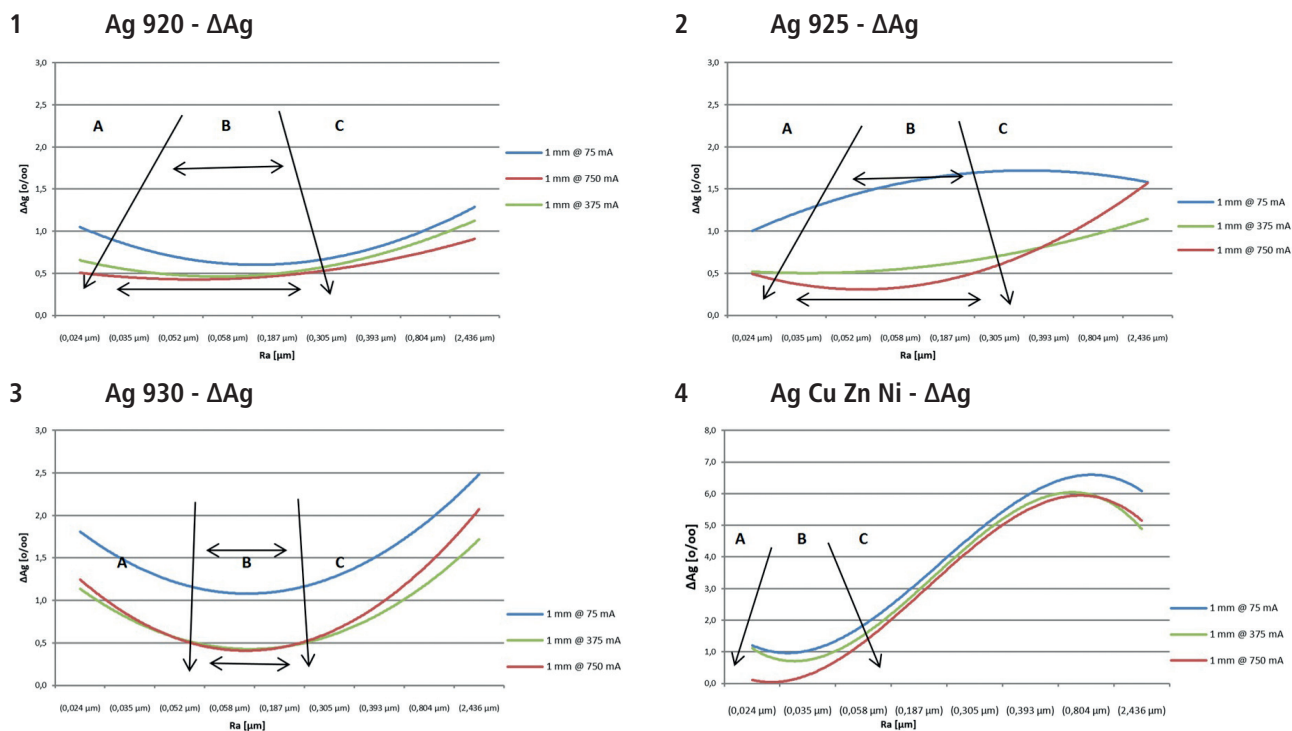


Fig. 3 - ΔAg in funzione dell'intensità di corrente: (1) Ag920, (2) Ag925, (3) Ag930, (4) Ag-Cu-Zn-Ni
 ΔAg in function of intensity: (1) Ag920, (2) Ag925, (3) Ag930, (4) Ag-Cu-Zn-Ni

Le linee di tendenza riportate nei grafici di figura 3 possono essere suddivise in tre macro-zone. Nella zona A, l'effetto della rugosità è limitato dalle operazioni di lucidatura superficiale. La deviazione dai valori derivanti dalle analisi certificate può essere ricondotta al solo effetto matrice. Questo può essere approssimato, in linea generale, con una linea decrescente al crescere

della rugosità, dove la linea relativa alla corrente di 75mA può essere approssimata con una parallela all'asse orizzontale. Questo fenomeno, unico tra tutti i grafici, può essere spiegato mediante l'elevata dispersione dei dati relativa a tale condizione di prova. L'incremento della rugosità (rappresentato da Ra) influenza in maniera sostanziale l'analisi.

Leghe non ferrose

Infatti, prima dell'analisi EDXRF, il fascio prodotto per effetto Auger deve attraversare le creste e le gole corrispondenti alla maggiore rugosità; se l'energia associata al fascio è troppo debole, lo stesso può essere assorbito dalla maggiore rugosità, conducendo lo strumento a non registrare alcun dato. Viceversa nel caso di maggiore energia.

Laddove la rugosità superficiale risulta minima, il fenomeno ha effetto ridotto se non nullo. Tutto il fascio rifratto viene analizzato, incrementando la possibilità di originare l'effetto matrice con il rispettivo errore indotto nell'assegnazione della sorgente dell'elemento rispetto all'energia rilasciata. Si può quindi affermare che la rugosità agisce come un filtro rispetto all'effetto matrice.

L'area nella quale gli effetti matrice e rugosità si bilanciano è rappresentata dalla lettera B. In quest'area lo strumento rileva i valori più precisi. Nella zona C, invece, l'effetto della rugosità è predominante e sovrasta l'effetto matrice, inducendo errori nella rilevazione dei dati dello strumento. Questo è appresentato da una linea di tendenza crescente.

L'aumento della corrente di eccitazione produce una traslazione delle curve verso l'asse orizzontale; ciò si traduce in una migliore interpretazione dello strumento EDXRF e allo stesso tempo aumenta la dimensione della zona B, contribuendo ad allargare il campo di rugosità in cui lo strumento può essere più preciso.

La zona "A", quando si aumenta l'intensità di corrente, tende a diventare una linea orizzontale, segno di una massiccia riduzione

dell'effetto della matrice. Questo è più evidente quando si hanno tenori di Cu superiori nella lega. L'elettronegatività del rame è molto simile a quella dell'argento; pertanto l'energia rilasciata per effetto Auger dagli elettroni di Ag e Cu può essere erroneamente attribuita nell'interpretazione da parte dell'algoritmo interno allo strumento EDXRF, generando così errori durante la computazione del contenuto reale di questi elementi.

Nella lega in cui il contenuto di Cu è inferiore (Ag 930), l'effetto matrice ha meno probabilità di verificarsi; l'aumento di intensità non determina apprezzabili modifiche nella linea di tenenza relativa alla zona A.

Tuttavia, come mostrato nel grafico 4, facente riferimento ad una lega di argento sterling commerciale, la presenza di un alto contenuto di argento (~930‰), accoppiato a diversi elementi di simile elettronegatività, induce nuovamente una maggiore possibilità di effetto matrice.

La seguente figura 4 riassume le considerazioni riportate nelle righe precedenti. Si può osservare dal grafico come, al crescere dell'intensità, una deviazione, dovuta all'effetto matrice, risulti comunque sempre presente nell'analisi EDXRF.

Questa deviazione residua spiega anche il motivo per cui non è possibile ottenere un valore di differenza nullo rispetto ai valori derivanti dalle analisi certificate, anche quando si opera in aree dove la superficie presenta valori molto elevati di finitura superficiale.

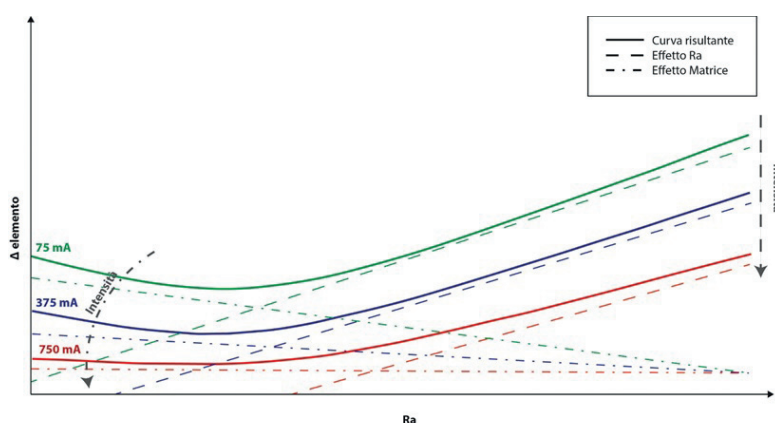


Fig. 4 - Influenza degli effetti matrice, rugosità ed intensità di corrente sulla deviazione dei dati ottenuti dalle analisi certificate.
Matrix, Roughness, Intensity effects on Deviation of recorded data

CONCLUSIONI

La natura non distruttiva dell'analisi, rende l'EDXRF adatto e interessante per la misurazione del titolo anche su oggetti finiti. Tuttavia in quest'ottica vengono introdotte una serie di variabili aggiuntive (quali grado di finitura superficiale, dimensioni del campione, curvatura della superficie, ...) che vanno a modificare il già complicato scenario d'analisi.

Orientandosi verso l'analisi di oggetti reali diventa quindi fondamentale la comprensione dell'effetto dei diversi parametri sull'accuratezza della misura in modo da poter orientare le scelte operative verso la migliore combinazione degli stessi.

La rugosità superficiale e le correnti di eccitazione del filamento svolgono un ruolo fondamentale nella valutazione della composizione chimica delle leghe preziose, impattando in modo sostanziale anche sulla riduzione (o sull'aumento) dell'effetto matrice.

Mediante la scelta appropriata di corrente di eccitazione, diametro del collimatore e rugosità superficiale, si possono ottenere risultati convergenti con quanto derivante da tecniche di analisi certificate.

Non ferrous alloys

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- 1] R. SITKO, B. ZAWISZA, "Quantification in X-Ray Fluorescence Spectrometry," X-Ray Spectroscopy, ed. Dr. Shantendra K. Sharma (2012): 137-162.
- 2] R. MULLER, "Spectrochemical Analysis by X-Ray Fluorescence," Plenum Press (New York, 1972): 79-83.
- 3] C. FADLEY et al., "Surface analysis and angular distributions in x-ray photoelectron spectroscopy," Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 4, no. 2 (1974): 93-137.
- 4] B. HENKE, "X-ray calibration sources for the 100-1000 eV region," Proceedings of the ERDA Symposium on X- and Gamma-ray Sources and Application (1976).
- 5] W.K. DE JONGH, "X-ray fluorescence analysis applying theoretical matrix corrections," X-Ray Spectrometry 2, no. 4 (1973): 151-158.
- 6] R.D. GIAUQUE, "A Novel Method to ascertain sample mass thickness and matrix effects for X-ray fluorescence element determinations," X-Ray Spectrometry 23, no. 4 (1994): 160-168.
- 7] G.R. LACHANCE, R.J. TRAILL, "A practical solution to the matrix problem in X-ray analysis," Canadian Journal of Spectroscopy 11 (1966): 43-48.
- 8] H. L. TOOTH, C. PYNE, "The accurate determination of major constituent by X-ray fluorescent analysis in the presence of large interelement," Advances in X-ray Analysis 7 (1964): 523-541
- 9] R. SITKO, "Empirical coefficients models for x-ray fluorescence analysis of intermediate-thickness samples," X-ray Spectrometry 34, no. 1 (2005): 11-18.
- 10] W. K. KUHN, G. ANDERMANN, "Effects of surface roughness on surface analysis via soft and ultrasoft X-ray fluorescence spectroscopy," Applied Surface Science 185, no. 1-2 (2001): 84 – 91.
- 11] A. MARUCCO, "Low-energy ED-XRF spectrometry application in gold assaying," Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 213 (2004): 486-490.

Evaluation of the fineness of precious alloys by means of non destructive analysis

KEYWORDS: XRF - PRECIOUS ALLOYS - FINENESS

Several different methods can be used to define the fineness of a precious alloy: from the merely comparative touchstone method to the extreme precision of ICP-MS. However, the majority of tests, and in particular those guaranteeing the level of precision requested by law, are destructive. According to new market requirements, demanding a fineness test for every single piece, it is clear that a destructive method is no longer applicable. Aim of this work is to review the underlying physics of the X-Ray Fluorescence (XRF) test method applied on silver alloys and define the correlation between sample characteristics (shape, roughness, dimension, composition) and analysis output.