

## **La tecnologia XRF**

Per l'analisi dei minerali si adottano tecniche sofisticate (assorbimento atomico oppure l'ICP) con costi di diverse decine di euro per ciascun elemento minerale e tempistiche di risposta di alcune settimane. Queste tecniche non sono quindi compatibili con le tempistiche richieste dalle aziende e con i loro budget di spesa aziendali per analisi. In realtà in mineralogia da diversi anni viene utilizzata una tecnica di analisi rapida basata sulla fluorescenza dei raggi X che, di fatto è diventata la tecnica standard per l'analisi degli elementi minerali per miniere e cementifici. Questa tecnica richiede una semplice preparazione del campione che ne prevede solo la macinazione e la pressatura a formare una pastiglia compatta. Il campione viene esposto ai raggi X all'interno di una cella completamente schermata dove i diversi elementi minerali vengono quantificati in relazione agli specifici livelli di energia che questi emettono in risposta all'energia ricevuta dai raggi X.

Le principali caratteristiche che rendono l'XRF una valida alternativa all'analisi tradizionale sono:

- minima preparazione del campione (macinazione, eventuale miscelazione con leganti come ac. Borico, vera, ecc..., impiego della pressa per i campioni solidi);
- tempi di analisi ridotti (pochi minuti);
- analisi multielementare;
- utilizzo di calibrazioni semplici (5-10 campioni) e stabili nel tempo.

Grazie ad un progetto finanziato dal Ministero delle Politiche Agricole nel 2007 è stato avviato un progetto di ricerca sull'impiego della tecnologia XRF presso il Dipartimento di Scienze Animali dell'Università di Padova. È stato acquistato uno strumento S2 Ranger della Bruker, in grado di analizzare tutti gli elementi con peso atomico compreso tra il sodio e l'uranio, con precisioni che si avvicinano al ppm in funzione della matrice e dell'elemento minerale considerato.

Le calibrazioni sono state sviluppate impiegando standard internazionali certificati per la composizione minerale mentre per i test di verifica sono stati utilizzati campioni di foraggio impiegati nei ring test per la certificazione di laboratori Americani.

In Tabella 1 sono riportati i risultati di calibrazione che dimostrano l'elevatissima accuratezza di questo metodo con limitati errori di calibrazione ed un altissimo livello di correlazione ( $R^2$ ). La stessa accuratezza è stata poi validata con l'impiego dei campioni della certificazione Americana non impiegati in calibrazione (Grafico 1). Questi incoraggianti risultati ci hanno quindi portato ad utilizzare la tecnica XRF su campioni di unifeed provenienti da diversi allevamenti della Pianura Padana. I grafici successivi mostrano la distribuzione degli elementi minerali; per brevità abbiamo riportato solo i risultati per il calcio, il fosforo e lo zolfo. Dal grafico 2 si nota, come solo una piccola frazione delle diete rientra nell'intervallo dei fabbisogni consigliato dalla Cornell University

per il calcio. Buona parte dei campioni sembrerebbe carente di calcio, elemento altresì fondamentale nella dieta delle lattifere. Ciò fa sospettare che il contenuto di calcio degli alimenti fosse probabilmente sovrastimato in quanto la sua integrazione nelle diete, almeno in formulazione, era da considerarsi la norma..

Il fosforo invece (Grafico 3) sembra essere meglio controllato nelle diete poiché la maggior parte delle stesse rientra all'interno dei limiti consigliati.

Lo zolfo è un elemento che generalmente viene trascurato nella formulazione delle diete ma risulta molto importante per le sintesi proteiche ruminanti. Di fatto solo pochissime diete presentavano quantità di zolfo sufficienti a rispondere ai fabbisogni delle lattifere.

Tabella 1 Risultati di calibrazione ottenuta con 12 standard internazionali, certificati per alcuni valori di analisi:

Elemento	R <sup>2</sup>	Errore di calibrazione (ppm oppure %)	Numerosità	Minimo analitico (ppm oppure %)	Massimo analitico (ppm oppure %)
<b>Fe</b>	<b>0.99</b>	<b>31</b>	<b>11</b>	<b>46</b>	<b>1140</b>
Co	0.94	0	5	0	0
Ni	0.99	0	4	0	7
Cu	0.97	2	12	2	47
Mn	0.99	7	12	7	1330
Zn	0.99	2	11	8	82
Mo	0.98	0	6	0	6
Ba	0.94	4	4	4	33
Pb	0.99	0	5	0	25
Na	0.84	205	7	82	1297
Mg	0.94	207	10	489	2900
<b>P</b>	<b>0.95</b>	<b>0.03%</b>	<b>11</b>	<b>0.05%</b>	<b>0.43%</b>
<b>S</b>	<b>0.99</b>	<b>0.01%</b>	<b>11</b>	<b>0.06%</b>	<b>0.36%</b>
<b>Cl</b>	<b>0.97</b>	<b>0.04%</b>	<b>11</b>	<b>0.04%</b>	<b>0.68%</b>
<b>K</b>	<b>0.98</b>	<b>0.17%</b>	<b>11</b>	<b>0.42%</b>	<b>3.78%</b>
<b>Ca</b>	<b>0.99</b>	<b>0.05%</b>	<b>11</b>	<b>0.04%</b>	<b>2.25%</b>

Grafico 1: Comparazione fra valori di certificazione e XRF di 9 campioni di foraggio

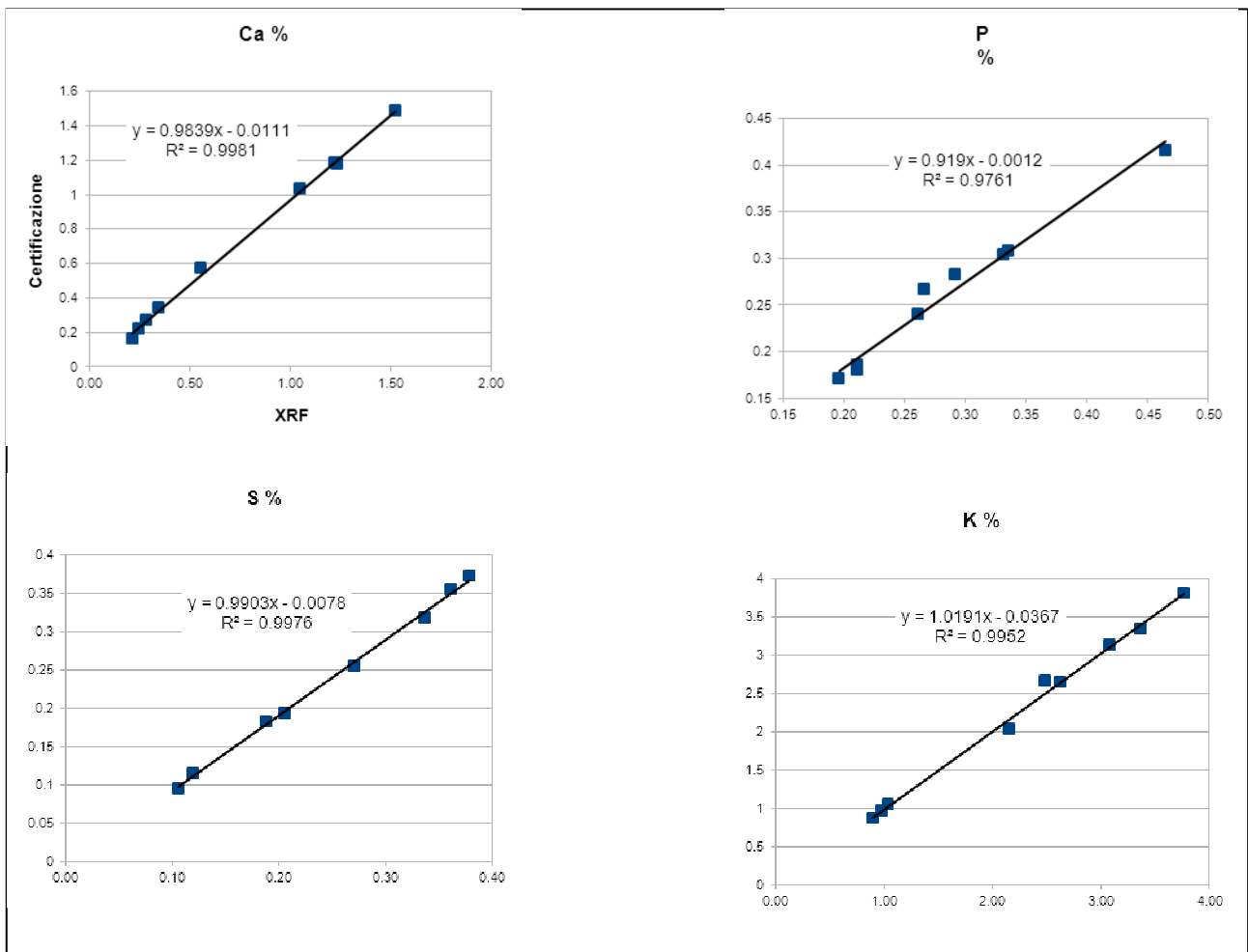


Grafico 2: Distribuzione del contenuto di Calcio negli Unifeed analizzati

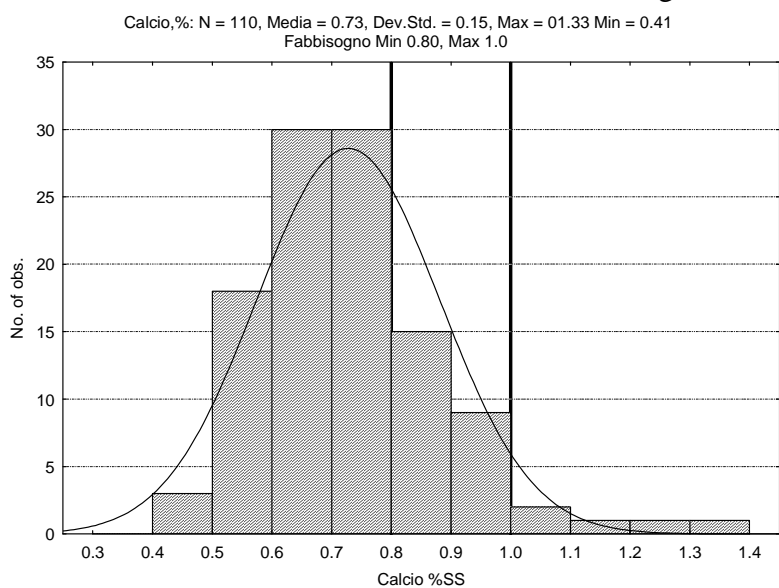


Grafico 3: Distribuzione del contenuto di Fosforo negli Unifeed analizzati

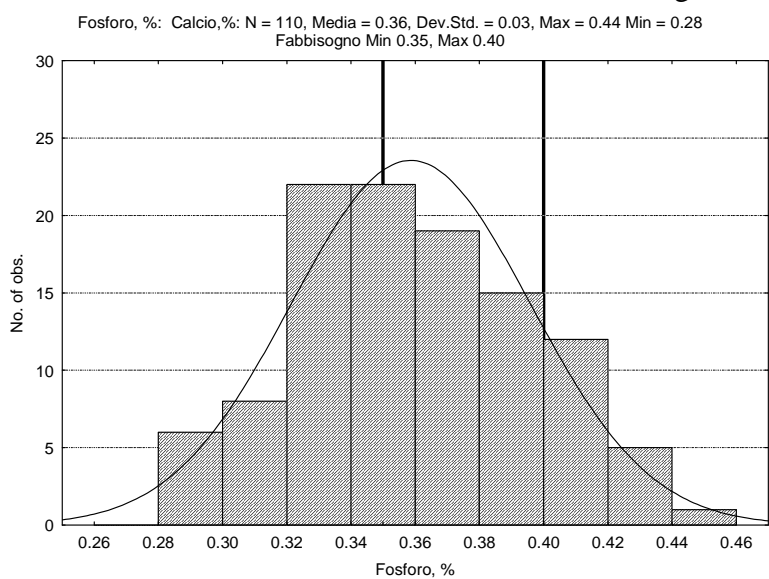


Grafico 4: Distribuzione del contenuto dello Zolfo negli Unifeed analizzati

Zolfo, %: N = 110, Media = 0.18, DEv.Std. = 0.02, Max = 0.26, Min = 0.13  
Fabbisogno Min 0.25, Max 0.30

