



ALESSANDRO F. GUALTIERI^{A*}, G. DIEGO GATTA^B,

ROSSELLA ARLETTI^C, GILBERTO ARTIOLI^D, PAOLO BALLIRANO^E, GIUSEPPE CRUCIANI^F,

ANTONIETTA GUAGLIARDI^G, DANIELE MALFERRARI^A, NORBERTO MASCIOCCHI^H, PAOLO SCARDI^I

^ADIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE E GEOLOGICHE, UNIVERSITÀ DI MODENA E REGGIO EMILIA

^BDIPARTIMENTO SCIENZE DELLA TERRA, UNIVERSITÀ DI MILANO

^CDIPARTIMENTO DI SCIENZE DELLA TERRA, UNIVERSITÀ DI TORINO

^DDIPARTIMENTO DI GEOSCIENZE E CIRCE CENTRE, UNIVERSITÀ DI PADOVA

^EDIPARTIMENTO DI SCIENZE DELLA TERRA, SAPIENZA UNIVERSITÀ DI ROMA

^FDIPARTIMENTO DI FISICA E SCIENZE DELLA TERRA, UNIVERSITÀ DI FERRARA

^GISTITUTO DI CRISTALLOGRAFIA, CNR, & TO.SCA.LAB., C/O UNIVERSITÀ DELL'INSUBRIA, COMO

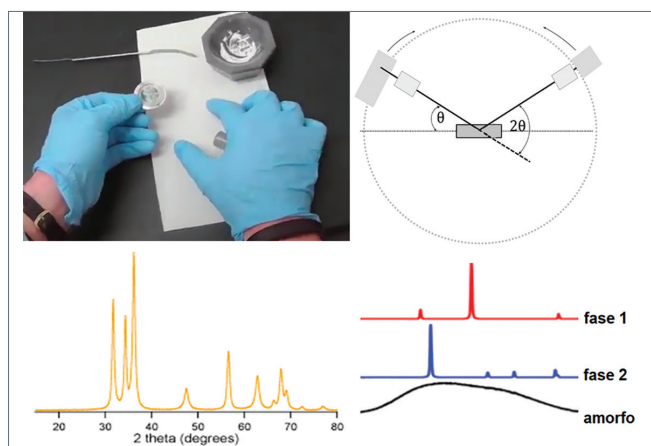
^HDIPARTIMENTO DI SCIENZE E ALTA TECNOLOGIA & TO.SCA.LAB., UNIVERSITÀ DELL'INSUBRIA, COMO

^IDIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CIVILE, AMBIENTALE E MECCANICA, UNIVERSITÀ DI TRENTO

*ALESSANDRO.GUALTIERI@UNIMORE.IT

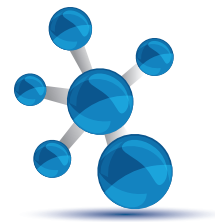
ANALISI DI FASE QUANTITATIVA MEDIANTE METODO RIETVELD: VERSO UN PROTOCOLLO DI VERIFICA DI AUTENTICITÀ E QUALITÀ DEI REFERTI

L'analisi quantitativa tramite diffrazione di raggi X con il metodo di Rietveld è uno degli strumenti analitici più utilizzati. Nel presente lavoro vengono illustrati gli elementi fondamentali che un referto di analisi quantitativa con il metodo Rietveld dovrebbe riportare, nonché alcune indicazioni operative a cui un protocollo sperimentale dovrebbe ispirarsi, per consentire un'obiettiva valutazione dell'autenticità e del rigore della procedura applicata.



Introduzione

Il metodo Rietveld, che ha più di 50 anni [1], è nato per eseguire l'analisi strutturale di composti cristallini in polvere mediante diffrazione da neutroni. A partire dalla seconda metà degli anni Ottanta è stato utilizzato anche per l'analisi di fase quantitativa [2] e, successivamente, per l'analisi microstrutturale (vedasi, ad es. [3]) mediante diffrazione da raggi X. L'analisi di fase quantitativa con il metodo Rietveld [4-8] è diventata oggi uno strumento indispensabile per la caratterizzazione di materiali sia naturali che sintetici, nella definizione delle loro proprietà e indicazione delle destinazioni d'uso. L'analisi di fase



quantitativa può essere effettuata sia su sistemi multifase completamente cristallini che su sistemi “misti”, contenenti cioè sia fasi cristalline che fase amorfa ai raggi X. In alcuni sistemi, come i prodotti ceramici tradizionali, quali il grès porcellanato e i semilavorati (fritte e smalti) usati per la loro produzione, la fase amorfa (solitamente vetro alcalino) è nettamente prevalente. Pertanto, l'applicazione del metodo Rietveld è di basilare importanza per comprendere le proprietà tecnologiche di questi materiali [9]. Esistono numerosi esempi di impiego del metodo Rietveld in campo applicativo e industriale che non abbiamo la pretesa di esporre in modo esaustivo in questo contributo. Tuttavia, la selezione di seguito riportata copre un rilevante numero di settori e rappresenta una solida base di partenza per coloro che intendono approfondire l'argomento: Argille [10]; Beni culturali [11, 12]; Ceramiche avanzate [13]; Ceramiche tradizionali e vetro-ceramiche [9, 14]; Leganti cementizi [15-18]; Materiali fotocatalitici [19]; Metalli [20]; Prodotti farmaceutici [21, 22]; Rocce piroclastiche zeolitizzate [23, 24].

Numerosi laboratori dell'accademia, dell'industria e di altri segmenti del mondo professionale sono oggi in grado di offrire analisi di fase quantitativa con il metodo Rietveld. Nonostante esistano norme specifiche per l'analisi in diffrazione di polveri di raggi X [25-27], al momento non sono disponibili protocolli di verifica, universalmente accettati, dell'autenticità e della qualità del referto di analisi di fase quantitativa ottenuto.

In attesa di una procedura di accreditamento degli operatori a livello nazionale o sovranazionale, con questo lavoro intendiamo colmare parzialmente questa lacuna, descrivendo gli elementi fondamentali che un referto di analisi di fase quantitativa con il metodo Rietveld dovrebbe riportare, nonché alcune indicazioni operative a cui un buon protocollo sperimentale dovrebbe ispirarsi, per permettere sia la valutazione dell'autenticità della procedura applicata sia l'attendibilità del risultato ottenuto.

Descrizione dei parametri analitici

Il referto di analisi di fase quantitativa ottenuta con il metodo Rietveld deve sempre specificare:

1) se sia stato utilizzato uno standard interno: in tale caso è necessario indicarne l'origine, la natura, l'e-

ventuale certificazione e la quantità in peso aggiunta al campione (in ogni caso si assume che sia lo standard che il campione originale siano stati adeguatamente macinati e omogenizzati, dopo blando essiccamento volto alla rimozione dell'umidità di adsorbimento superficiale; le condizioni di essiccazione e macinazione devono essere fedelmente riportate);

2) l'indicazione della geometria (riflessione o trasmissione), del tipo di portacampione utilizzato, delle “ottiche” (es. fenditure fisse o variabili, eventuale uso di “specchio” focalizzante, monocromatore o filtro su fascio incidente o diffratto) e del tipo di rivelatore (es. puntuale, lineare o areale) relativamente allo strumento utilizzato;

3) l'indicazione della radiazione e della(e) lunghezza(e) d'onda utilizzata(e);

4) le condizioni di misura, e, in particolare, l'intervallo di misura, il passo di scansione e il tempo di acquisizione per passo; si consiglia inoltre di coprire l'intero intervallo 3-80°2 θ per una raccolta dati “standardizzata”, se viene utilizzata la radiazione X Cu-K α ;

5) la modalità di caricamento del campione utilizzato (sulla bassetta portacampione dall'alto, laterale o dal retro) e se sia stata usata la rotazione del campione durante la raccolta dati o qualche altro metodo per minimizzare gli effetti dovuti all'orientazione preferenziale dei cristalliti; per la geometria in trasmissione con capillare vanno indicati il diametro del capillare e la sua natura (vetro, quarzo, kapton, ecc.);

6) se sono state implementate correzioni specifiche in fase di trattamento preliminare dei dati (es. “smoothing” o “K α_2 stripping”);

7) l'indicazione del programma utilizzato per l'affinamento Rietveld;

8) l'indicazione dei modelli strutturali utilizzati per la procedura (riferimento di letteratura o banca dati usata e codice della fase) e della lista di parametri sottoposti ad eventuale affinamento, con particolare riferimento ai parametri di spostamento quadratico medio degli atomi rispetto al loro centro di inerzia ed ai parametri della cella unitaria (tenendo conto che l'affinamento dei modelli strutturali in un sistema multifase può generare effetti non sempre controllabili per una analisi di fase quantitativa);

9) l'indicazione dell'eventuale uso di modelli per la correzione dell'orientazione preferenziale (es. March-Dollase o armoniche sferiche);

10) i fattori di accordo ottenuti dalla procedura di minimi quadrati [28], come per esempio riportato nello Schema 1, ove $w_i=1/y_{o,i}$ oppure $1/\sigma^2(y_{o,i})$; $y_{o,i}$ = punto i-esimo del diffrattogramma osservato; $y_{c,i}$ = punto i-esimo del diffrattogramma calcolato;

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{o,i} - y_{c,i}|}{\sum_i y_{o,i}} \quad \text{R profilo (R-pattern o } R_p)$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{o,i} - y_{c,i})^2}{\sum_i w_i (y_{o,i})^2}} \quad \text{R profilo pesato (R-weighted-pattern o } R_{wp})$$

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_e} \quad (\text{Goodness of fit})$$

Schema 1

11) il risultato grafico della modellazione Rietveld di una porzione rappresentativa del diffrattogramma osservato (che contenga almeno un riflesso principale di ogni fase cristallina del sistema analizzato), con la traccia del diffrattogramma calcolato, la curva del fondo (*background*) calcolato (in particolare in presenza di una fase amorfa), la curva delle differenze e gli indicatori grafici relativi alle posizioni dei riflessi generati dalle fasi cristalline presenti nel sistema. La Fig. 1 riporta, a titolo di esempio, il risultato grafico della modellazione Rietveld ottenuto con il programma GSAS [29] e l'interfaccia grafica EXP-GUI [30]. Il tracciato a croci colorate in rosso rappresenta il profilo osservato, la linea continua di colore verde rappresenta il profilo calcolato e quella rosa (in basso) la curva delle differenze (tra i punti del profilo osservato e quelli del profilo calcolato). Inoltre,

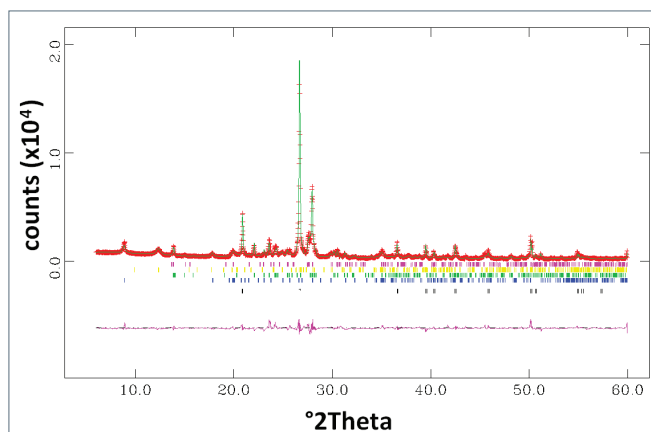


Fig. 1 - Esempio di risultato grafico dell'analisi di fase quantitativa con il metodo Rietveld di una materia prima naturale (spiegazione dettagliata nel testo). In ascissa vi è l'angolo 2-theta di Bragg e in ordinata l'intensità (in numero di conteggi registrati dal rivelatore); radiazione utilizzata: Cu-K α

sono riportati, con colorazioni diverse, gli indicatori grafici relativi alle posizioni dei riflessi generati dalle fasi cristalline presenti nel sistema naturale analizzato (dal basso: quarzo, illite, plagioclasio, caolinite e microclino). Il grafico potrebbe essere anche dato in scala logaritmica, per evidenziare le porzioni a bassa intensità (o ad alto angolo);

12) la tabella dei risultati con l'incertezza associata alla stima quantitativa per ogni fase del sistema (generalmente tra parentesi dopo il valore quantitativo). A titolo di esempio, un modello di referto analitico di analisi di fase quantitativa con il metodo Rietveld è scaricabile dal sito: http://fibers.unimore.it/?page_id=877

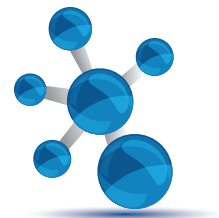
Dal punto di vista operativo, è inoltre opportuno che l'operatore verifichi l'assenza di correlazioni numericamente significative tra i vari parametri affinati, che potrebbero influenzare la stima corretta della frazione in peso delle fasi presenti. Dovessero insorgere correlazioni sistematiche, si consiglia di limitare il numero dei parametri variabili, imponendo vincoli fisici a quelli che possono essere considerati noti, o "certificabili" in maniera indipendente.

Le informazioni riportate nei punti 1-12, possono essere integrate con l'indicazione di eventuali correzioni per effetti di rugosità superficiale (geometria in riflessione) o di attenuazione/assorbimento del fascio (geometria in trasmissione).

Va inoltre rimarcato che, con un moderno diffrattometro e con un adeguato tempo di conteggio, il rapporto segnale/rumore dovrebbe essere sufficientemente alto da garantire la quantificazione di componenti cristalline fino a valori prossimi allo 0,5-1% in peso. Per ottenere stime quantitative accurate, è buona norma ripetere le misure, possibilmente ripreparando il campione in modi diversi. Spesso una somma di misure è un modo semplice per ridurre (o persino eliminare) problemi di bassa statistica di conteggio, *graininess* [31] e orientazione preferenziale.

Infine, per evitare la quantificazione fittizia di fasi con riflessi che si confondono con il *background*, sarebbe auspicabile fornire per ogni fase la dimensione media dei cristalliti.

Quanto descritto in questo breve contributo, che non deve essere considerato né vincolante né obbligatorio, vuole aprire la strada verso la formulazione di un protocollo più generale, che comprenda anche un'estensione all'analisi di composti di natura diversa come quelli molecolari (per lo più di natura



organica) che necessitano di correzioni e forme di controllo diverse, come ad es. correzioni per trasparenza, correzioni di *beam overspill* [32] a basso angolo e altre.

BIBLIOGRAFIA

- [1] H.M. Rietveld, *Acta Crystallographica*, 1966, **35**, A228.
- [2] D.L. Bish, S.A. Howard, *Journal of Applied Crystallography*, 1988, **21**(2), 86.
- [3] H. Dutta, P. Sahu *et al.*, *Materials Chemistry and Physics*, 2003, **77**(1), 153.
- [4] A. Altomare, C. Cuocci *et al.*, Methods of crystallography: powder X-ray diffraction, *EMU Notes in Mineralogy*, 2017, Vol. 19, Chapter 2, 79-138 (DOI: **1180/EMU-notes.19.2**).
- [5] D.L. Bish, J.E. Post, *American Mineralogist*, 1993, **78**(9-10), 932.
- [6] A.F. Gualtieri, *Journal of Applied Crystallography*, 2000, **33**(2), 267.
- [7] R.J. Hill, C.J. Howard, *Journal of Applied Crystallography*, 1987, **20**(6), 467.
- [8] R.A. Young, The Rietveld Method, International Union of Crystallography Monographs on Crystallography. Oxford University Press, 1995.
- [9] A.F. Gualtieri, V. Riva *et al.*, *Journal of Applied Crystallography*, 2014, **47**(3), 835.
- [10] K. Ufer, H. Stanjek *et al.*, *Clays and Clay Minerals*, 2008, **56**(2), 272.
- [11] S. Siano, W. Kockelmann *et al.*, *Applied Physics A*, 2002, **74**(1), s1139.
- [12] P. Ballirano, A. Maras, *American Mineralogist*, 2006, **91**(7), 997.
- [13] M. Leoni, R.L. Jones, P. Scardi, *Surface and coatings technology*, 1998, **108**, 107.
- [14] L. Lutterotti, R. Ceccato *et al.*, Quantitative analysis of silicate glass in ceramic materials by the Rietveld method. Materials Science Forum, Aedermannsdorf (CH), Trans Tech Publications, 1998, **278**(281), 87.
- [15] A.G. De La Torre, S. Bruque, M.A.G. Aranda, *Journal of Applied Crystallography*, 2001, **34**(2), 196.
- [16] A.G. De La Torre, M.A.G. Aranda, *Journal of Applied Crystallography*, 2003, **36**(5), 1169.
- [17] A.F. Gualtieri, A. Viani, C. Montanari, *Cement and Concrete Research*, 2006, **36**(2), 401.
- [18] L. Valentini, M.C. Dalconi *et al.*, *Journal of Applied Crystallography*, 2011, **44**(2), 272.
- [19] D.M. Tobaldi, R.C. Pullar *et al.*, *Materials Letters*, 2014, **122**, 345.
- [20] Y. Zhou, W. Song *et al.*, *Materials Letters*, 2012, **67**(1), 177.
- [21] S.S. Iyengar, N.V. Phadnis, R. Suryanarayanan, *Powder Diffraction*, 2001, **16**(1), 20.
- [22] V. Colombo, N. Masciocchi, G. Palmisano, *Journal of pharmaceutical sciences*, 2014, **103**(11), 3641.
- [23] A.F. Gualtieri, *Powder diffraction*, 1996, **11**(2), 97.
- [24] R. Snellings, L. Machiels *et al.*, *Geologica Belgica*, 2010, **13**(3), 183.
- [25] UNI EN 13925-1:2006 - Prove non distruttive - Diffrazione a raggi X dai materiali policristallini e amorfi - Parte 1: Principi generali.
- [26] UNI EN 13925-2:2006 - Prove non distruttive - Diffrazione a raggi X dai materiali policristallini e amorfi - Parte 2: Procedure.
- [27] UNI EN 13925-3:2005 - Prove non distruttive - Diffrazione a raggi X dai materiali policristallini e amorfi - Parte 3: Strumenti.
- [28] L.B. McCusker, R.B. Von Dreele *et al.*, *Journal of Applied Crystallography*, 1999, **32**(1), 36.
- [29] A.C. Larson, R.B. Von Dreele, GSAS, General Structure Analysis System, Report LAUR, 1994, 86.
- [30] B.H. Toby, *Journal of Applied Crystallography*, 2001, **34**(2), 210.
- [31] R.E. Dinnebier, S.L. Billinge, Powder Diffraction. Theory and Practice, Cambridge (UK), RSC Publishing, 2008, 604 pp.
- [32] C.E. Matulis, J.C. Taylor, *Powder Diffraction*, 1992, **7**(12), 89.

Quantitative Phase Analysis with the Rietveld Method: towards a Protocol of Validation of the Reliability and Quality of the Reported Results

Today, quantitative phase analysis (QPA) by X-ray powder diffraction with the Rietveld method is one of the most widely used analytical tools. Here, the data that a report of the results of a QPA with the Rietveld method should contain, together with some operational indications that the experimental protocol should follow, are described in view of an objective assessment of the reliability and consistency of the applied procedure.