

## **Protocollo per la verifica dell'autenticità e della qualità di un referto di analisi di fase quantitativa ottenuta con il metodo Rietveld**

**Alessandro F. Gualtieri**

*Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche, Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia, Via G. Campi 103, 41125 Modena*

**Rossella Arletti**

*Dipartimento di Scienze della Terra, Università degli Studi di Torino, Via Valperga Caluso, 35, 10125 Torino*

**Gilberto Artioli**

*Dipartimento di Geoscienze e CIRCe Centre, Università di Padova, Via Gradenigo 6, 35131 Padova*

**Paolo Ballirano**

*Dipartimento di Scienze della Terra, Sapienza Università di Roma, P.le Aldo Moro 5, 00185 Roma*

**Giuseppe Cruciani**

*Dipartimento di Fisica e Scienze della Terra, Università degli Studi di Ferrara, Via Saragat 1, 44122 Ferrara*

**G. Diego Gatta**

*Dipartimento Scienze della Terra, Università degli Studi di Milano, Via Botticelli 23, 20133 Milano*

**Antonietta Guagliardi**

*CNR – Istituto di Cristallografia, Via Valleggio 11, 22100 Como*

**Daniele Malferrari**

*Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche, Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia, Via G. Campi 103, 41125 Modena*

## **Norberto Masciocchi**

*Dipartimento di Scienze e Alta Tecnologia & To.Sca.Lab., Università dell'Insubria, Via Valleggio, 11, 22100 Como*

## **Paolo Scardi**

*Dipartimento di Ingegneria civile, ambientale e meccanica, Università di Trento, via Mesiano 77, 38123 Trento*

## **Premessa**

L'analisi di fase quantitativa con il metodo Rietveld (Bish & Howard, 1988; Gualtieri, 2000; Hill & Howard, 1987; Young, 1995) è diventato oggi uno strumento indispensabile per la caratterizzazione di materiali naturali e sintetici, la definizione delle loro proprietà e l'indicazione della loro destinazione d'uso.

L'analisi di fase quantitativa può essere effettuata su sistemi multifasici completamente cristallini e su sistemi multifasici "misti", contenenti cioè sia fasi cristalline che fase amorfa ai raggi X (es. sistemi ceramici tradizionali che solitamente contengono quarzo, feldspati residuali, fasi di neoformazione e vetro alcalino: Gualtieri et al., 2014; leganti cementizi: De la Torre et al., 2001; Valentini et al., 2011; rocce piroclastiche zeolitizzate: Gualtieri, 1996).

Numerosi laboratori del mondo dell'accademia, dell'industria e del settore privato sono in grado oggi di offrire analisi mineralogiche quantitative con il metodo Rietveld come attività di servizio (prestazione conto terzi). Purtroppo, al momento non sono disponibili protocolli di verifica, universalmente accettati, dell'autenticità e della qualità del referto di analisi di fase quantitativa ottenuto.

## **Scopo**

In attesa di una procedura di accreditamento a livello nazionale, il presente documento descrive i criteri e gli elementi fondamentali che un referto di analisi di fase quantitativa, ottenuta con il metodo Rietveld, dovrebbe riportare per permettere sia la valutazione dell'autenticità della procedura applicata sia l'attendibilità del dato ottenuto.

## **Descrizione dei parametri analitici**

Il referto di analisi di fase quantitativa ottenuta con il metodo Rietveld dovrebbe sempre riportare:

- 1) se sia stato utilizzato uno standard interno: nel qual caso indicarne la natura, l'eventuale certificazione, e la quantità aggiunta al campione (si assume che sia lo standard che il campione originale siano stati adeguatamente macinati e omogenizzati dopo averli essiccati per rimuovere l'acqua di adsorbimento superficiale; le condizioni di essiccazione e macinazione devono essere riportate);
- 2) l'indicazione della geometria (riflessione o trasmissione), delle ottiche (es. fenditure fisse o variabili) e del rivelatore (es. puntuale, lineare o areale) dello strumento utilizzato;
- 3) l'indicazione della lunghezza d'onda utilizzata;
- 4) l'indicazione delle condizioni di misura, e in particolare, il valore dell'angolo di misura iniziale e finale (dovrebbe essere almeno  $80^\circ \pm 20^\circ$  per una raccolta con tubo di Cu), passo di scansione e tempo di acquisizione per passo;
- 5) se sia stato utilizzato o meno il caricamento laterale del campione sulla basetta portacampione e/o la rotazione del campione durante la raccolta dati, o se sia stato usato qualche altro metodo per minimizzare gli effetti dovuti all'orientazione preferenziale dei cristalliti;
- 6) se sono state implementate correzioni specifiche in fase di trattamento preliminare dei dati (es. 'smoothing' o  $K\alpha_2$  stripping ...)
- 7) l'indicazione del programma utilizzato per l'affinamento Rietveld (es. GSAS/GSAS-II, MAUD, QUANTO ...);
- 8) l'indicazione dei modelli strutturali utilizzati per la procedura di raffinamento e del loro eventuale avvenuto affinamento (nonostante l'applicazione dell'analisi strutturale ad un sistema multifasico sia concettualmente sbagliata);
- 9) l'indicazione dell'eventuale uso di modelli per la correzione dell'orientazione preferenziale (es. March-Dollase);
- 10) i fattori di accordo ottenuti dalla procedura di minimi quadrati. Ad es.

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

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

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

con  $w_i=1/y_{o,i}$  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.

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 delle differenze e gli indicatori grafici relativi alle posizioni dei riflessi generati dalle fasi cristalline presenti nel sistema.

12) la tabella dei risultati con l'errore associato alla stima quantitativa per ogni fase del sistema (generalmente tra parentesi dopo il valore quantitativo).

### **Referenze bibliografiche**

Bish, D.L., & Howard, S.A. (1988). Quantitative phase analysis using the Rietveld method. *Journal of Applied Crystallography*, 21(2), 86-91.

De La Torre, A. G., Bruque, S., & Aranda, M.A.G. (2001). Rietveld quantitative amorphous content analysis. *Journal of Applied Crystallography*, 34(2), 196-202.

Hill, R.J., & Howard, C.J. (1987). Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method. *Journal of Applied Crystallography*, 20(6), 467-474.

Gualtieri, A.F. (1996). Modal analysis of pyroclastic rocks by combined Rietveld and RIR methods. *Powder diffraction*, 11(2), 97-106.

Gualtieri, A.F. (2000). Accuracy of XRPD QPA using the combined Rietveld–RIR method. *Journal of Applied Crystallography*, 33(2), 267-278.

Gualtieri, A.F., Riva, V., Bresciani, A., Maretta, S., Tamburini, M., & Viani, A. (2014). Accuracy in quantitative phase analysis of mixtures with large amorphous contents. The case of stoneware ceramics and bricks. *Journal of Applied Crystallography*, 47(3), 835-846.

Valentini, L., Dalconi, M.C., Parisatto, M., Cruciani, G., & Artioli, G. (2011). Towards three-dimensional quantitative reconstruction of cement microstructure by X-ray diffraction microtomography. *Journal of Applied Crystallography*, 44(2), 272-280.

Young, R.A. (1995) *The Rietveld Method* (1995) International Union of Crystallography Monographs on Crystallography. Oxford University Press.