

FRANCESCO BURRAGATO *

ANALISI MINERALOGICA QUANTITATIVA A RAGGI X DI FASI CRISTALLINE IN MISCELA CON AMORFO

RIASSUNTO. — È noto che gli effetti di diffrazione di fasi amorfe sono dati in genere da bande allargate, queste possono interferire con l'effetto di diffrazione utile alla determinazione quantitativa a raggi X delle fasi cristalline con esse in miscela.

Si propone un metodo che consenta di ottenere una curva di taratura con lo standard esterno per la determinazione di campioni incogniti, detto su «strato sottile» che differisce da quello tradizionale eseguito su campioni di spessore di un mm circa.

Questo metodo elimina l'interferenza della fase amorfa consentendo di non correggere le misure di intensità utili per l'analisi.

Si è notato inoltre che è più esatto utilizzare la curva di calibrazione fatta con fascio di rette dalle quali è possibile ricavare l'errore in percentuale analitica, che si commette nella preparazione dei campioni da esaminare.

La metodica è stata utilizzata per miscele di cristobalite α con vetro di silice.

ABSTRACT. — A method is described for diffractometric dosage direct on mixtures of amorphous and crystalline sample.

The analytical technique is chiefly based on the removal of X-ray broadening effect of amorphous component of samples. This allows a diffractometric analysis of the crystalline components in mixtures.

Le analisi diffrattometriche quantitative hanno raggiunto negli ultimi anni un elevato grado di affinamento sia per le metodologie usate sia per le conoscenze teoriche connesse. Come riferito da ALEXANDER nel 1977, le determinazioni di sostanze cristalline oggi si avvalgono principalmente di due tecniche rispettivamente dette dello standard esterno e dello standard interno. Esse sono però correlate a fenomeni fisici divergenti. Con lo standard esterno infatti si contrappone, alla possibilità di ottenere un basso limite di rivelabilità, un aumento dell'effetto matrice, mentre con lo standard interno si ha una diluizione per cui si contrappone a una diminuzione dell'effetto matrice un limite di rivelabilità più elevato.

Molto recentemente è stato proposto il cosiddetto «Matrix Flushing», metodo

* Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università, Città Universitaria, 00100 Roma.

che valorizza la tecnica dello standard interno (CHUNG, 1974 a-b) ⁽¹⁾ (1975). Tale tecnica, meritevole di interesse e sviluppo, consentirebbe di precalcolare la curva di taratura senza la preparazione dei campioni standard. Risulta, però, di non facile applicazione per l'inadeguatezza dei dati disponibili. Attualmente, però, i rapporti relativi di intensità dei riflessi (hkl), utili per le analisi quantitative di molte sostanze cristalline, sono in via di unificazione e determinazione (HUBBARD e SMITH, 1977).

È noto che vi sono altri problemi collegati alle analisi quantitative. Essi sono il limite di reperibilità e la quantizzazione su microcampioni.

In base a formulazioni statistiche-matematiche MATTEUCCI (1968) suggerisce che il limite di reperibilità diffrattometrica è pari alla concentrazione che ha il 99 % di probabilità di essere reperita. Le cause fisiche della variazione di detto limite sono connesse alla matrice, alla granulometria, al grado di cristallinità dei composti in esame, all'effetto di isorientazione.

La quantizzazione su microcampioni risente di tale limite ed è stata oggetto di ricerche ad opera di CRABLE (1966), KANTRO e TANG (1976), LEROUX e POWERS (1970), RICHARD (1972) hanno sviluppato tecniche usate per minerali di asbesto e quarzo con notevoli risultati. Precedentemente in Italia CECCHETTI e SPERDUTO (1973) avevano ottenuto ragguardevoli risultati su microcampioni di quarzo.

Un problema tuttora solo sfiorato, invece, riguarda la determinazione quantitativa di fasi cristalline in miscela con composti amorfi che possono interferire e falsarne la determinazione.

Non è semplice ottenere il valore esatto dell'integrale dell'intensità di un riflesso (hkl) utile all'analisi quantitativa, quando questi si sovrappone alla banda di diffrazione allargata della fase amorfa che vi si accompagna.

Casi del genere, ad esempio, sono riscontrabili in miscele di cristobalite α e vetro di silice, grafite e carbone.

È noto che per le analisi quantitative di miscele di fasi cristalline ed amorfe si procede in genere con le seguenti tecniche. Ottenuto il picco del riflesso utile all'analisi della fase cristallina, a questo è sottratto l'effetto sottostante della fase amorfa mediante misura con un planimetro (fig. 1). L'integrale dell'area, così determinata, è calcolata per una serie standard a percentuale nota della fase cristallina. Con questi dati è possibile costruire una curva di taratura con valori in ascisse ed ordinate, date da intensità espresse in C/S e percentuale della fase cristallina rispettivamente.

È noto anche un altro procedimento. In questo caso, il valore dell'integrale del picco è prima misurato nella maniera precedente, poi lo si confronta con la medesima misura ottenuta senza sottrarre l'effetto sottostante della fase amorfa, per il medesimo campione (fig. 1). I due valori vengono espressi in percentuale della

⁽¹⁾ Questa tecnica ricorda in parte quella di MITCHELL (1969) detta a « scala universale », che però risulta di non facile esecuzione.

fase cristallina. Essi sono detti rispettivamente percentuale reale e percentuale apparente.

Questi due gruppi di dati ottenuti per una serie di standard a percentuale nota sono riportati su di un grafico. La curva ottenuta è utile per determinazioni quantitative, su campioni incogniti, della fase cristallina in miscela con fase amorfa riportando sul grafico il suo valore misurato in C/S della percentuale apparente della fase cristallina incognita.

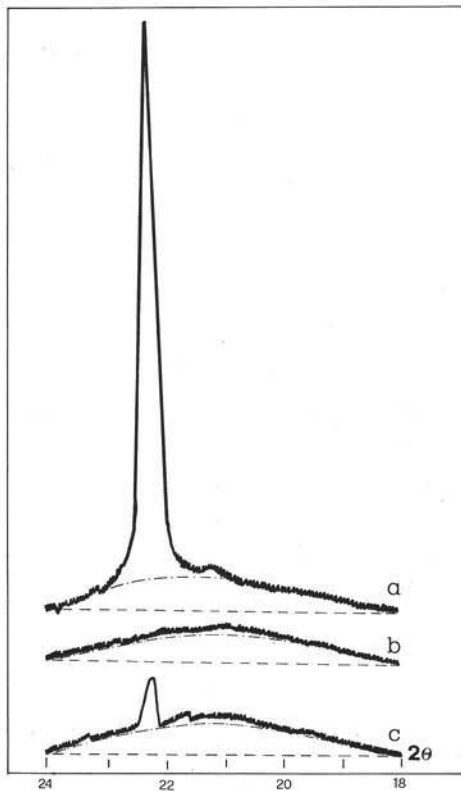


Fig. 1. — Diffratogrammi ottenuti con portacampioni da 1 mm di spessore. *a*) Miscela di cristobalite α e vetro di silice con un alto contenuto in cristobalite α . Riflesso (101) cristobalite α , rad. $K\alpha Cu$. *b*) Vetro di silice, rad. $K\alpha Cu$. *c*) Miscela cristobalite α e vetro di silice con un basso contenuto in cristobalite α . Riflesso (101) cristobalite α , rad. $K\alpha Cu$. — · — · — delimitazione dell'intensità netta riflesso (101) della cristobalite α «percentuale reale». — — — delimitazione manuale dell'intensità diffrattometrica comprendente vetro di silice e cristobalite α «percentuale apparente».

maggiori sono: soggettività dell'operatore nella preparazione dei campioni standard.

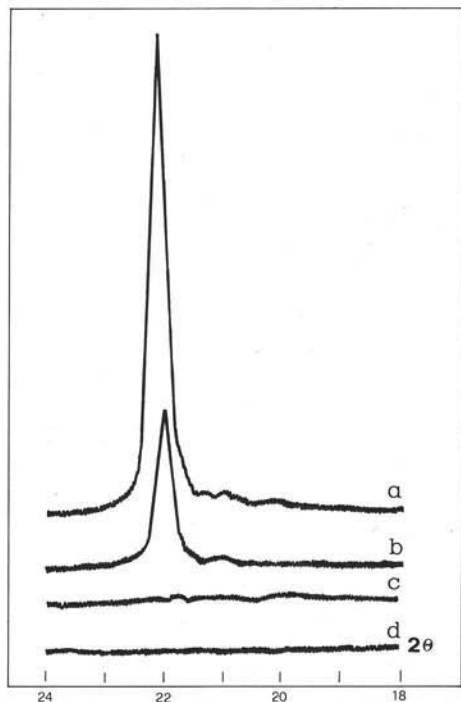


Fig. 2. — Diffratogrammi dei medesimi campioni di fig. 1 su dischetti di argento, rad. $K\alpha Cu$. *a*) Cristobalite α , riflesso (101). *b*) Miscela cristobalite α e vetro di silice, riflesso (101). *c*) Vetro di silice. *d*) Dischetto di argento tal quale.

Tali metodiche che si avvalgono di campioni a strato infinito, cioè con spessori di materiali superiori al millimetro, non sono in grado di quantizzare percentuali inferiori al 2-3% a causa degli errori legati a tali metodi. Tra questi i

nelle misure variabili strumentali, prepara-

Per alcune problematiche di quantizzazione, tale limitazione non consente misure utili. Ci si è, quindi, proposto di ottenere un metodo che superasse tale limite e fosse utile per analisi quantitative inferiori al 2% di fasi cristalline in miscele con fasi amorfe.

Si è operato, pertanto, con metodologie che si richiamano ad altre precedentemente usate da alcuni ricercatori (CECCHETTI e SPERDUTO, 1972) per analisi di minime percentuali di quarzo, apportando alcune modifiche (LEROUX e POWERS, 1970).

Metodo di analisi

In prima approssimazione si è tentato di rendere trascurabile l'effetto di diffrazione della fase amorfa.

A tale scopo sono stati predisposti campioni di 300 mg di polvere di silice amorfa con granulometria inferiore a 400 mesh.

Questi sono poi posti in sospensioni, tenute in agitazione continua, di 100 cc. di H₂O.

A mezzo di pipette Eppendorf da 200 ml, sono stati prelevati quantità costanti di sospensioni il cui contenuto in solido risulta essere circa 600 µg di silice amorfa. Queste sono poi disposte su portacampioni rotanti di 13 mm di diametro. I supporti utilizzati sono dischetti di argento.

Il materiale disposto sui supporti è asciugato su piastre riscaldanti a bassa temperatura (40°-50° C); evaporando la soluzione in tale guisa la parte solida si dispone in strato sottile. Successivamente i provini sono protetti da un film di cotone collodio ottenuto da alcune gocce di una soluzione all'8%. Da esperienze fatte, questo film protettivo non assorbe radiazioni X.

Il confronto delle curve di diffrazione, eseguite sui provini con cristobalite α e silice amorfa e sui supporti talquali, dimostra che praticamente non vi sono differenze apprezzabili nell'intervallo 2θ 10°-30° (fig. 2).

L'effetto della silice amorfa è praticamente trascurabile.

La differenza di conteggio nell'intervallo prescelto per l'analisi della cristobalite α (2θ 22,90°-21,30° CuK α) è in media ± 4 C/S tra supporto tal quale e provini con campioni di silice amorfa.

Si è proceduto nella stessa maniera per campioni di carbone amorfo ottenendo analoghi risultati.

Quanto ottenuto ci ha incoraggiato a predisporre una serie di campioni standard di miscele di cristobalite α e vetro, grafite e polvere di carbone a percentuale nota allo scopo di ottenere una curva di taratura con il metodo dello standard esterno.

Per la costruzione delle curve si è proceduto ad una standardizzazione del numero dei campioni dei tempi di lettura e loro numero.

Per ogni standard a percentuale nota sono stati utilizzati 6 provini prelevati da due differenti sospensioni con miscele di fase cristallina ed amorfa ottenute da pesate differenti.

L'area del riflesso utilizzato per l'analisi è stata conteggiata in scansione alternata per ogni provino 5 volte per un totale di 30 letture.

Di ogni provino, per il calcolo, è stato utilizzato un solo dato ottenuto dalla media delle 5 letture.

Il valore del fondo è stato conteggiato a destra e sinistra del picco per lo stesso numero di volte su valori angolari fissi, precedentemente predisposti. Il dato, di ogni provino utilizzato per il calcolo, è singolo ed ottenuto dalla media delle 10 letture eseguite.

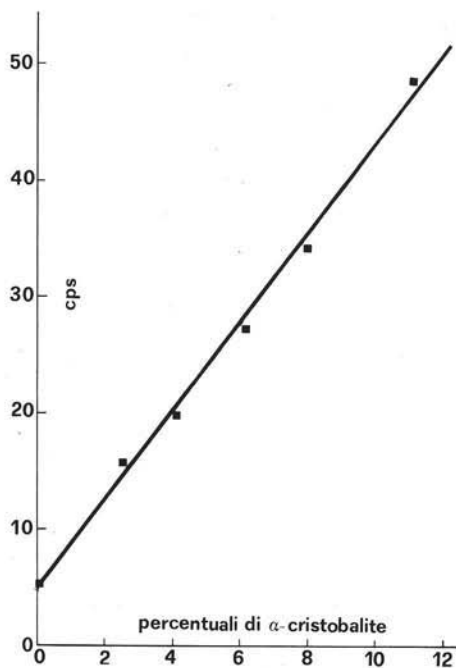


Fig. 3. — Coefficiente di regressione della retta: $r^2 = 0,994$.

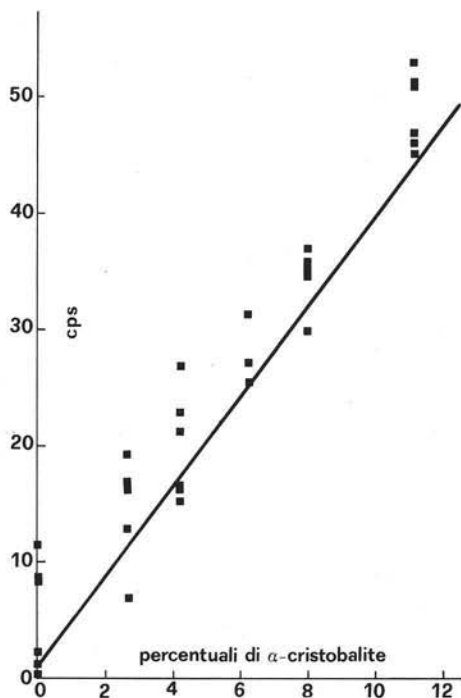


Fig. 4. — Coefficiente di regressione della retta: $r^2 = 0,929$.

I tempi di lettura sono fissati in base alla seguente formula:

$$T_f = \frac{T_p}{2,5}$$

dove: T_f = tempo di lettura del fondo;

T_p = tempo di lettura dell'area del picco tra i 2ϑ del fondo.

Con tali dati (6 valori distinti per ogni percentuale nota dello standard) riportati in tab. 1, è stato possibile costruire tre diversi tipi di rette di regressione: a) retta di regressione ottenuta dalla media dei valori a disposizione per ogni standard (fig. 3);

- b) retta di regressione ottenuta sui 6 valori distinti per ogni standard (fig. 4);
 c) 6 rette di regressione calcolate sulla media dei 5 dati disponibili per ogni provino ad identica composizione ed ordinati per valori decrescenti in C/S (fig. 5).

Discussione dei dati

Ad un primo esame, le tre soluzioni proposte sembrerebbero dare delle differenze poco apprezzabili. I coefficienti di regressione sono molto alti, ma l'affidabilità della retta a seconda del numero dei dati disponibili e loro elaborazione sono diversi.

Nel primo caso (fig. 3) l'affidabilità risulta scarsa perchè, riducendo tutti i dati a valori mediati, vi scompaiono le variabili legate alla preparazione dei campioni ed altre variabili di tipo strumentale e non vi è considerata la dispersione dei punti.

Nel secondo caso (fig. 4) i dati sono tutti utilizzati per il calcolo e la retta, malgrado abbia un coefficiente più basso, risulta più affidabile poichè tutte le variabili presenti nei dati sono rappresentate ma non sono valorizzate.

Nel terzo caso (fig. 5) le misure d'intensità allineate per valori decrescenti

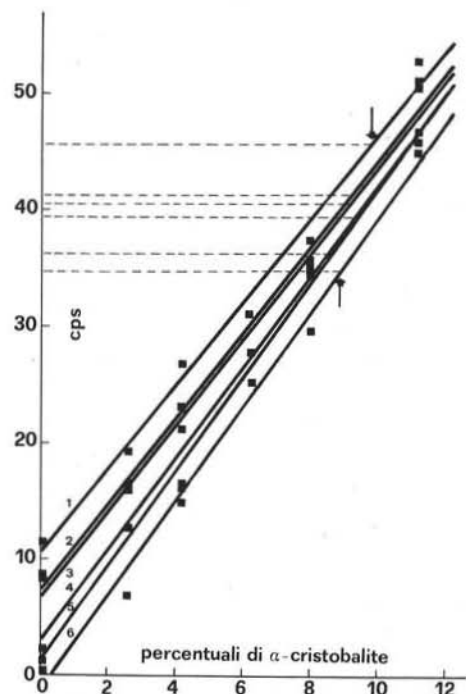


Fig. 5. — Coefficiente delle rette: r^2 : 1 = 0,983 - 2 = 0,982 - 3 = 0,984 - 4 = 0,983 - 5 = 0,994 - 6 = 0,989.

sulle sei rette, per medesime percentuali, utilizzano meglio le variabili legate alla preparazione dei provini dimostrando una maggiore affidabilità a meno della retta n. 6 che parte da valori negativi a causa della scelta dei valori minimi che la determinano. Nella fig. 5 è riportato un esempio di scarso allineamento dei dati avuti per un campione incognito da cui è possibile riconoscere l'errore in percentuale di composizione commesso nella preparazione dei provini.

Nella tabella 1 è possibile cogliere il divario tra i dati di intensità espresso in C/S dei 6 provini a percentuale zero in cristobalite α . Ciò è evidente, osservando la disposizione degli stessi sull'ordinata nella fig. 5.

Le cause possibili sono da ricercarsi oltre che nella non perfetta ripetibilità della preparazione, anche nella presenza di cristobalite α nel vetro di silice usato come componente amorfo delle miscele.

L'utilizzazione di un migliore standard ridurrebbe la deviazione del fascio di

TABELLA I

| Cristobalite α | C/S+ | | | C/S+ | | |
|-----------------------|---------|------------|-------|---------|------------|-------|
| | Provini | campione A | | Provini | campione B | |
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| % | | | | | | |
| 0 | 1,00 | 2,00 | 8,20 | 11,20 | 0,20 | 8,40 |
| 2,6 | 16,50 | 16,20 | 19,00 | 16,30 | 6,70 | 12,80 |
| 4,2 | 16,00 | 15,00 | 26,64 | 21,10 | 22,80 | 16,20 |
| 6,2 | 27,00 | 31,00 | 27,00 | 27,00 | 27,00 | 25,00 |
| 8 | 35,25 | 36,63 | 35,47 | 34,80 | 34,50 | 29,50 |
| 11,1 | 44,90 | 50,86 | 52,70 | 46,70 | 50,40 | 45,80 |

rette (fig. 5). I dati piú corretti favorirebbero una migliore determinazione quantitativa della cristobalite α ai minimi tenori.

BIBLIOGRAFIA

- ALEXANDER L. E. (1977) - *Forty years of quantitative diffraction analysis*. Adv. Analysis X-ray, 20, 1-40.
- CECCHETTI G., SPERDUTO B. (1973) - *Analisi diffrattometrica quantitativa del quarzo in polveri raccolte su membrane filtranti*. Ann. Ist. Sup. San., 11° fasc. speciale, 1°, 388-398. Atti 1° Convegno Naz. Igiene Industriale.
- CHUNG F. H. (1974 a) - *A new X-ray diffraction method for quantitative. Multicomponent analysis*. Adv. X-ray analysis, 17, 106-115.
- CHUNG F. H. (1974 b) - *Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. I. Matrix flushing method for quantitative multicomponent analysis*. J. Appl. Cryst., 7, 519-525; *II. Adiabatic principle of X-ray diffraction. Analysis of mixtures*. Ibidem, 526-531.
- CHUNG F. H. (1975) - *Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. III. Simultaneous determination of a set of reference intensities*. J. App. Cryst., 8, 17-19.
- CRABLE J. V. (1966) - *Quantitative determination of Cbrysotile, Amosite and Crocidolite by X diffraction*. Am. Ind. Hygiene Assoc. J., 27, 293-298.
- HUBBARD C. R., SMITH D. M. (1977) - *Experimental and calculated standards for quantitative analysis by powder diffraction*. Adv. X-ray analysis, 20, 27-39.
- KANTRO D. L., TANG F. (1976) - *The quantitative determination of respirable quartz dust by X-ray diffraction a preliminary report*. Proc. round table discussion on thermal analysis techniques U.S. Dep. Educ. Welfare Ed., Garu D. No (NIOSH), 76-173.
- LEROUX J. (1970) - *Preparation of thin dust coatings for their analysis by X-ray emission and diffraction*. Occupational Health Rew., 21, 19-25.
- LEROUX J., POWERS C. A. (1970) - *Direct X-ray diffraction quantitative analysis of quartz in industrial dust film deposited on Silver membrane filters*. Occupational Health Rew., 21, 26-34.
- MATTEUCCI E. (1968) - *Limite di reperibilità diffrattometrica*. Rend. Soc. It. Min. Petr., 24, 68-82.
- MITCHELL W. A. (1969) - *A method for quantitative mineralogical analysis by X-ray powder diffraction*. Mineral Mag., 32, 492-498.
- RICHARD A. L. (1972) - *Estimation of trace amounts of Crysotile Asbestos by X-ray diffraction*. Anal. Chim., 44, 1872-1873.