

# Alcune applicazioni della diffrazione da polveri

- **analisi delle fasi**

- **analisi qualitativa**

- riconoscimento di fase
    - riconoscimento di componenti minori

- **analisi quantitativa**

- **risoluzione di strutture**

- applicazioni in campo della chimica di sintesi (esempio catalizzatori)

- applicazioni in ambito inorganico/mineralogico

L'analisi *qualitativa* si riferisce alla identificazione di fasi presenti nei materiali a "multi-composizione"

La struttura cristallina di molte fasi solide è già nota, identificata con metodi diffrattometrici a partire dalla introduzione di queste tecniche, cioè a partire dalla prima metà del XX secolo

La principale "risorsa" di informazioni per l'identificazione di fasi ignote è il *Powder Diffraction File*, ossia un archivio elettronico (o cartaceo) dove sono contenute informazioni cristallografiche per più di 300.000 fasi inorganiche ed organiche.

La diffrazione è una informazione *primaria*, che combinata con l'analisi elementare identifica senza ambiguità una certa fase cristallina

Le *impronte* di diffrazione sono generalmente note da esperimenti condotti con radiazione X su materiale policristallino (registrate su pellicola oppure da rivelatore fotonico).

Tuttavia è possibile anche calcolare lo "spettro" di diffrazione a partire dalla struttura determinata su cristallo singolo.

In realtà con il termine *fase ignota* si intende una fase riconosciuta in passato (e quindi già identificata) ma non facilmente identificabile nel campione in esame.

Ovviamente le potenzialità di questo tipo di metodo crescono con il tempo, ossia più fasi nuove vengono identificate attraverso accurate metodologie cristallografiche maggiori sono le possibilità di riconoscere tali fasi in campioni in esame

Il Powder Diffraction File (PDF) è stato introdotto nel 1941 dall'*International Centre for Diffraction Data* (ICDD). Originariamente è nato in forma esclusivamente cartacea distribuito con cadenza annuale.

Oggi il PDF esiste in formato elettronico consultabile con opportuni programmi di ricerca. Il PDF del 2003 contiene quasi 300.000 fasi.

E' suddiviso in vari settori: materiali organici, minerali, metalli e leghe, materiali inorganici

# Organizzazione del PDF

Tutte le fasi presenti nel PDF sono suddivise secondo il tipo di materiale dall'edizione 1996:

- cementi (315)
- fasi comuni, sali ecc. (3200)
- corrosivi (14164)
- esplosivi (158)
- materiali di interesse forense (3012)
- metalli e leghe (12150)
- minerali (4278)
- farmaci (122)
- pigmenti e coloranti (196)
- polimeri (319)
- superconduttori (265)
- zeoliti (787)
- Etc. etc.

# Contenuto del PDF

- numero di introduzione
- formula chimica
- formula di struttura
- informazioni sull'esperimento effettuato
  - radiazione
  - lunghezza d'onda
  - metodi di misura
- informazioni chimico-fisiche e cristallografiche
  - sistema cristallino
  - parametri di cella
  - punto di fusione
  - densità
- dati ottici
  - indici di rifrazione
- commenti e informazioni aggiuntive
- informazione sulla qualità dei dati riportati
- informazioni diffrattometriche (distanze interplanari e intensità relative)

# Esempio: NaCl

5- 628

★

NaCl	d Å	Int	h k l	d Å	Int	h k l
	3.26	13	111			
Sodium Chloride	2.821	100	200			
	1.994	55	220			
Halite, syn	1.701	2	311			
Rad. CuK $\alpha_1$ $\lambda$ 1.5405 Filter Ni d-sp	1.628	15	222			
Cutoff Int. Diffractometer I/I <sub>cor</sub> : 4.40	1.410	6	400			
Ref. Swanson, Fuyai, Natl. Burl. Stand. (U.S.), Circ: 539, II 41 (1953)	1.294	1	331			
	1.261	11	420			
	1.1515	7	422			
Sys. Cubic S.G. Fm3m(225)	1.0855	1	511			
A 5.6402 b c AC	0.9969	2	440			
$\alpha$ $\beta$ $\gamma$ Z 4 mp 804	0.9533	1	531			
Ref. Ibid.	0.9401	3	600			
D <sub>x</sub> 2.16 D <sub>m</sub> 2.17 SS/FOM F <sub>v</sub> =93(.011,17)	0.8917	4	620			
$\epsilon\alpha$ $\eta\omega\beta$ 1.542 $\epsilon\gamma$ Sign 2V	0.8601	1	533			
Ref. Dana's System of Mineralogy, 7 <sup>th</sup> Ed., II 4	0.8503	32	622			
Color Colorless	0.8141	2	444			
Pattern taken at 26 C. CAS#: 7647-14-5. An ACS reagent grade sample recrystallized twice from hydrochloric acid. Halite group, halite subgroup. PSC: cF8.						

FIGURE 8.2. Powder Diffraction File card image for sodium chloride (NaCl). (From the ICDD Powder Diffraction File.)

# Metodo di ricerca

- Indice alfabetico  
basato sul nome della fase (importante se si sospetta già la presenza di una certa fase con composizione chimica già nota).
- Indici di Hanawalt o di Fink  
tutti le sostanze note nell'archivio sono catalogate in base alle distanze interplanari corrispondenti ai picchi più intensi (e suddivisi in 40 intervalli di distanze)

# Applicazione della diffrazione da polveri nella scienza forense

David Rendle (Forensic Science London Laboratory, UK) in *Industrial application of X-ray diffraction*

Principali tecniche impiegate da molti anni:

- Diffrazione da raggi X
- Fluorescenza da raggi X
- Radiografie a raggi X

Principali ambiti di applicazione:

- analisi di medicinali, farmaci, droghe ecc.
- frammenti vetrosi
- fibre, polveri ecc.
- capelli, peli
- tessuti
- metalli
- materiali per costruzioni

# Tecniche analitiche complementari

- NMR
- FT-IR
- microscopia elettronica (SEM)
- gas cromatografia e gas cromatografia di massa
- cromatografia liquida (HPLC)
- UV
- microscopia (anche con luce polarizzata)

# Modalità di utilizzo delle tecniche diffrattometriche

Si utilizzano le più comuni camere per diffrazione da polveri con procedure convenzionali che privilegiano l'esigenza di rapidità (tipico spettro in ca. 1h), conservazione del campione (tipicamente un'analisi diffrattometrica è di tipo *conservativo*) e di accuratezza (in genere l'errore nel riconoscimento di fase è basso se si dispone di sufficiente campione e di una buona cristallinità dello stesso).

Un altro vantaggio consiste nella elevata versatilità della tecnica che consente analisi di materiali organici, biologici, inorganici, metalli ecc, disponibili anche in piccola quantità (almeno 20-30 mg.)

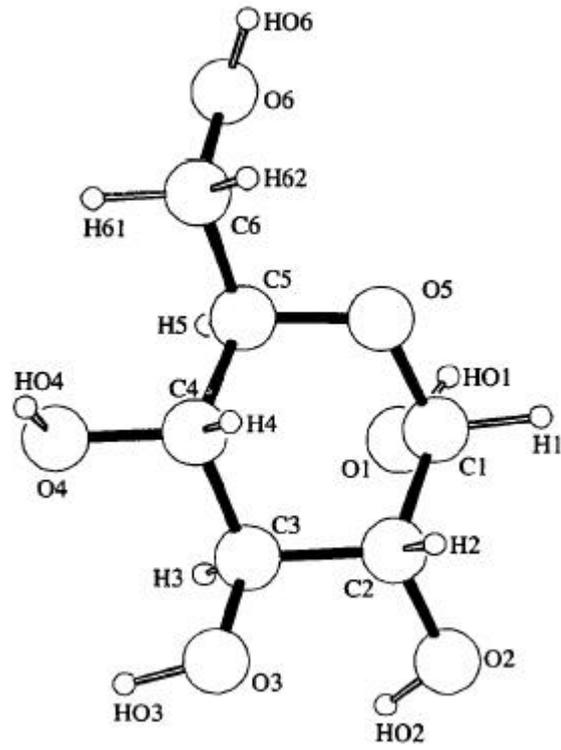
Difficoltà nelle analisi possono venire dalle scarse quantità di campione (comunque non riproducibili) e dalla elevata contaminazione

# Esempi

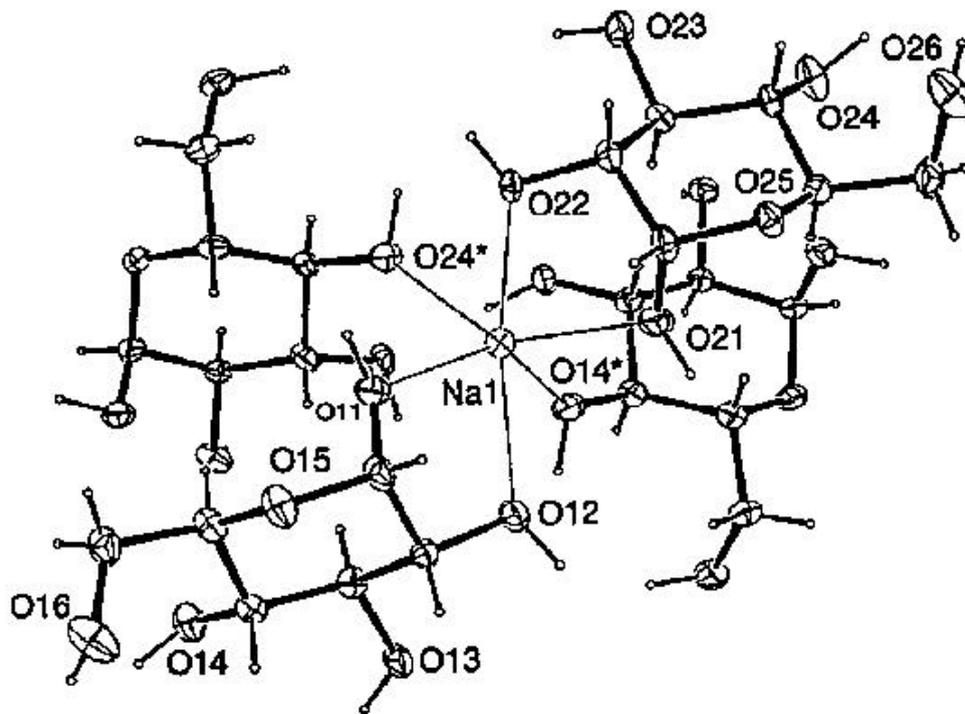
Se in una indagine vengono trovati materiali presumibilmente proibiti (come droghe) queste vengono inviate al FSS per l'analisi.

L'analisi preliminare si effettua con FTIR, GC (qualitativa) ; HPLC o NMR per un'analisi quantitativa; per riconoscimento fase solida si impiega anche la diffrazione da polvere. Ad esempio si vuole confermare che le polveri cristalline siano fasi solide note delle sostanze sospette.

In un caso, venne riconosciuta eroina (cloridrata), e NaCl, come sospettato da indagini spettroscopiche. Tuttavia il glucosio (pure trovato per spettroscopia) non venne identificato dall'analisi diffrattometrica. Al contrario si evidenziava una fase (apparentemente) sconosciuta. In seguito si identificò questa fase come una fase mista (glucosio+NaCl), in realtà nota fin dal 1947)



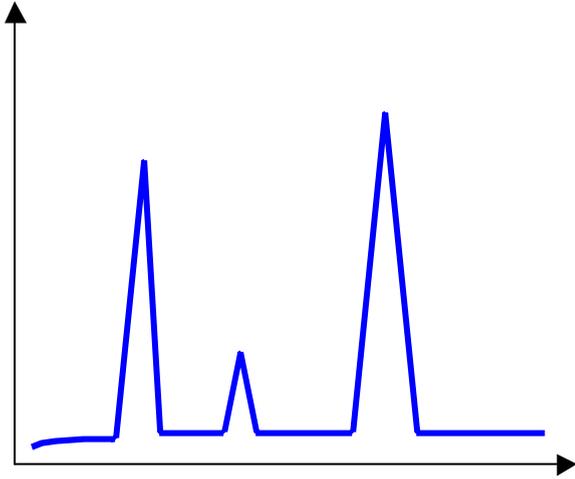
$\alpha$ -Glucosio



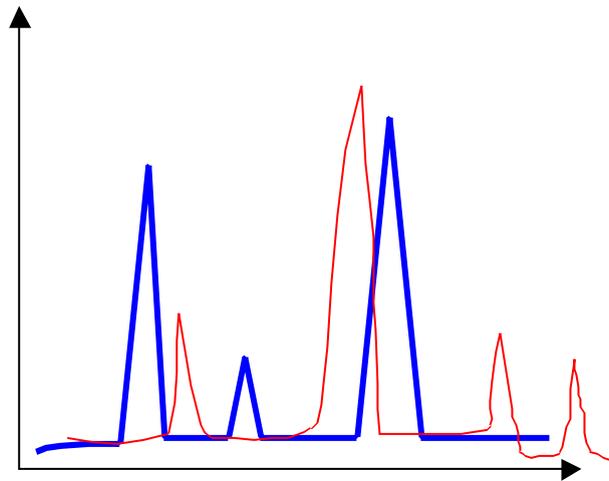
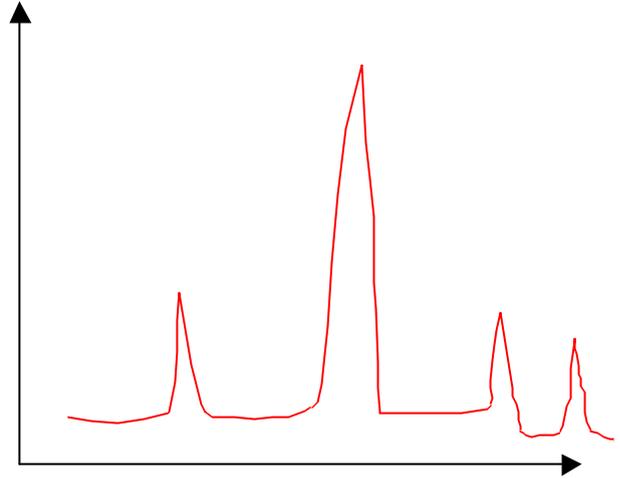
Glucosio + NaCl

# Co-presenza di più fasi

Fase 1



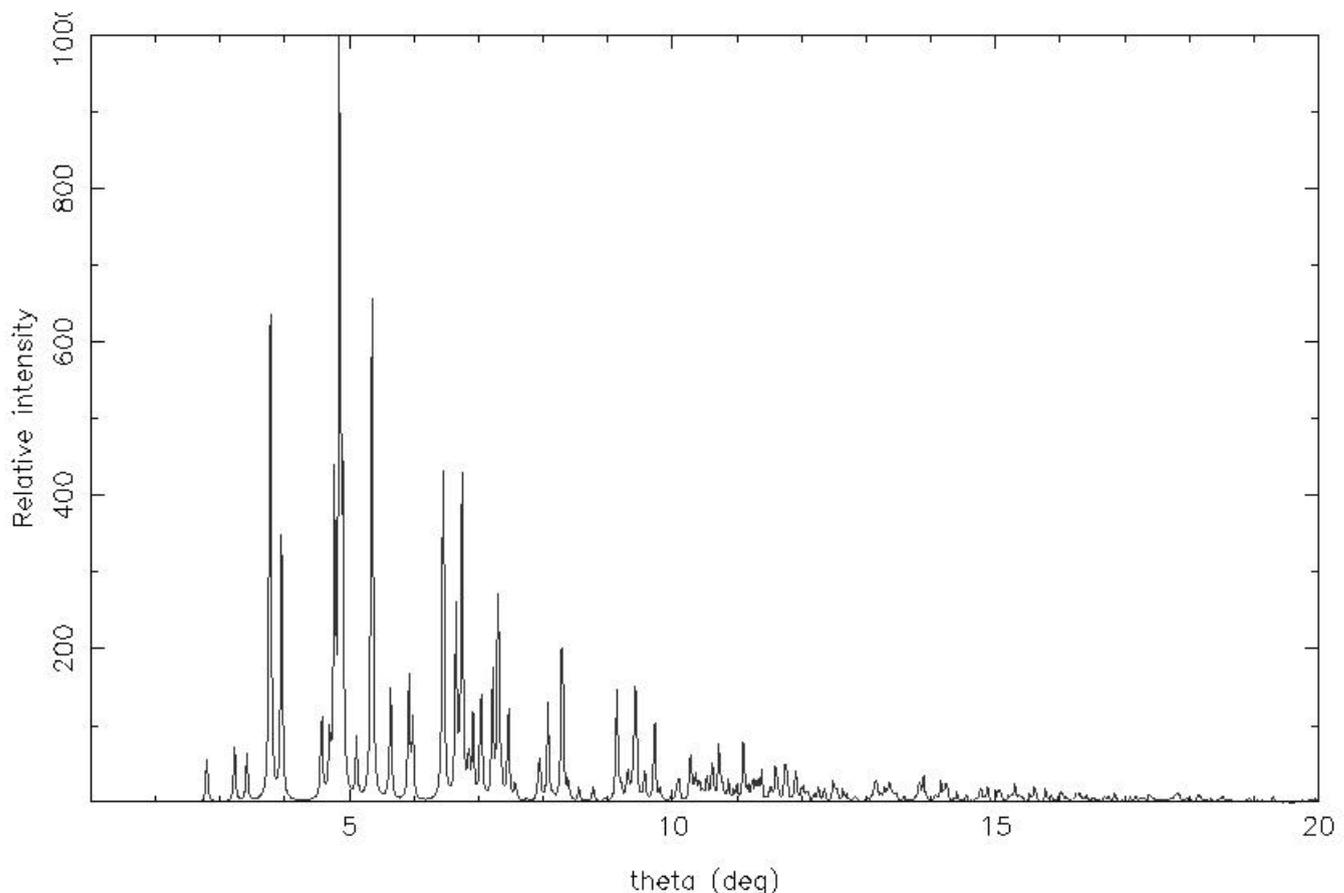
Fase 2



Caso: incidente banale di un automezzo per grandi trasporti; l'autista però subisce un serio infortunio perché la cintura di sicurezza si spezza.

Materiale cristallino rosso viene trovato sui resti della cintura.

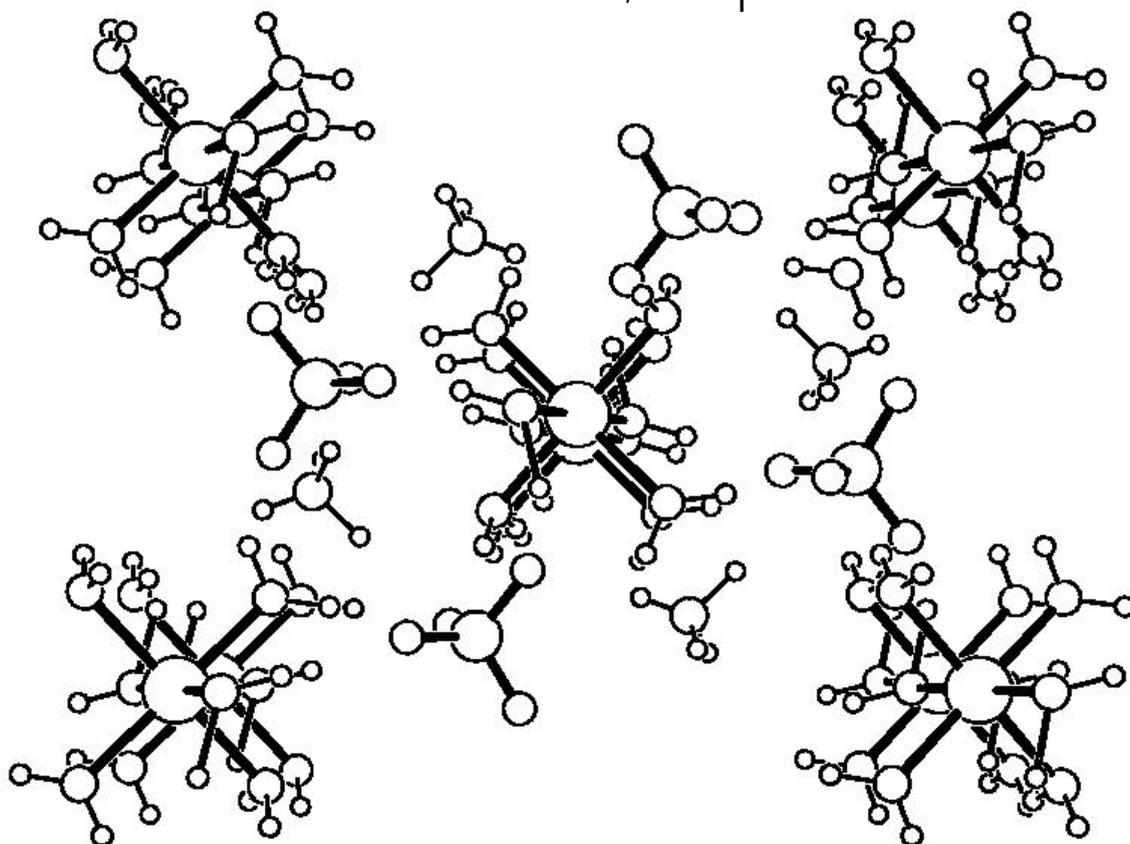
Si procede con analisi diffrattometrica



$$a = 9.32\text{\AA} \quad b = 12.65\text{\AA} \quad c = 6.24\text{\AA}$$

$$\hat{a} = 90. \quad \hat{b} = 106.8 \quad \hat{c} = 90.$$

Monoclinico;  $P2_1/a$



Dall'analisi a polvere si identifica il:

Sale di **Tutton**:  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$

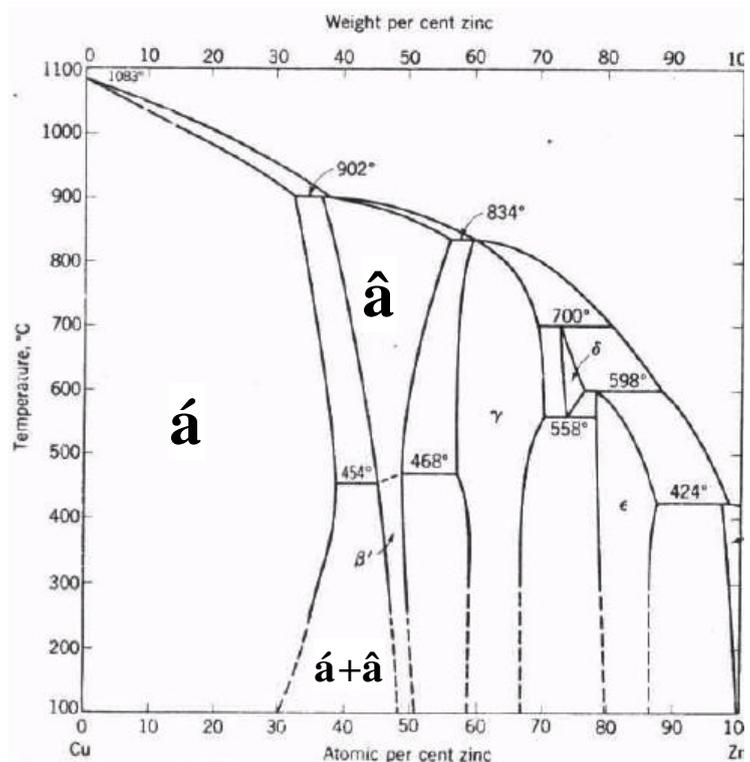
Cos'è successo?

L'autotrasportatore era solito maneggiare, batterie per automobili (quindi contenenti  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ); le cinture di sicurezza sono costituite da poliammidi.

La casa produttrice del automezzo non è responsabile dell'incidente

**Caso:** un uomo cerca di rubare il motore (in *ottone*) di una nave traghetto in riparazione. Il motore pesa ca. 1000 Kg e l'uomo è costretto a tagliarlo con un flessibile, ma non riesce a portare a termine il suo colpo ed è costretto a scappare. Viene però fermato e una delle prove per arrestarlo è controllare che la limatura rimasta su alcuni suoi abiti sia dello stesso materiale del motore.

**Problema:** la temperatura durante l'azione del flessibile la temperatura del campione è stata di ca. 300-400°C e questo ha leggermente modificato il rapporto tra fase  $\alpha$  e  $\hat{\alpha}$ .





## Spettri di Ottone con composizioni relative **Cu:Zn** differenti

esperimenti con campioni presi dal motore e scaldati mostrano immagini in diffrazione simili a quelle prodotte da reperti sui vestiti del sospettato

# **Esposizione delle prove in dibattimento e controffensiva dei collegi difensivi**

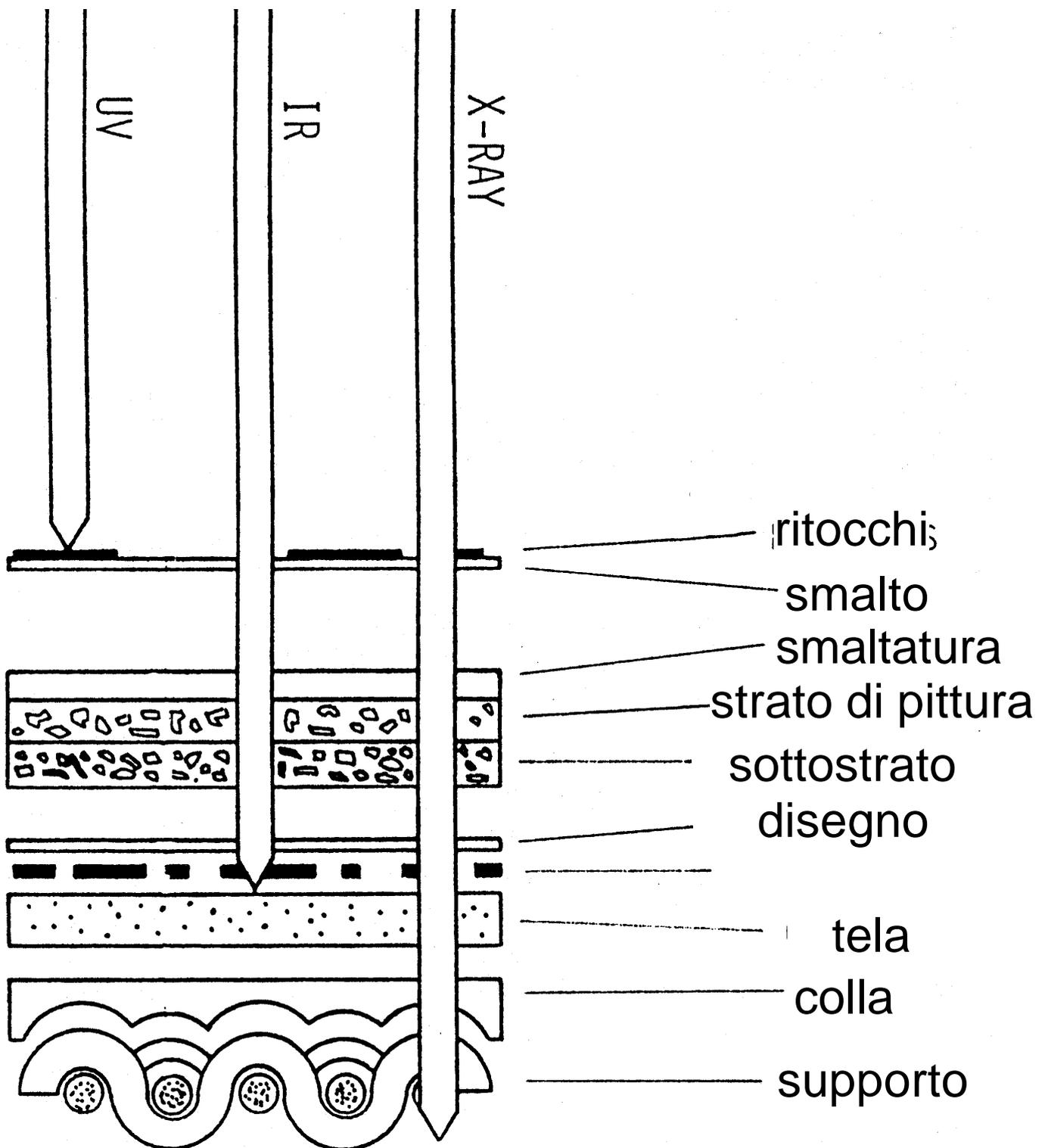
Così come i testimoni, il perito di parte deve affrontare le dure controffensive della parte opposta. In particolare deve dimostrare di avere un curriculum scientifico di valore (laurea, dottorato, specializzazioni; sedi dove ha conseguito il titolo, ecc.). Il perito deve utilizzare un linguaggio non eccessivamente specialistico. E' importante mostrare la *continuità* della prova (cioè la possibilità di ripetere l'esperimento ottenendo lo stesso risultato). La metodologia impiegata deve essere quella *standard*, ossia ben assodata in ambito scientifico e criminologico, e ogni eventuale deviazione da procedure regolari deve essere ben giustificata.

# Applicazioni in ambito artistico e archeologico

Michael Mantler (Istituto Tecnologico di Vienna) Manfred Schreiner (Accademia delle Belle Arti, Vienna), Francois Schweizer (Museo di Arte e Storia, Ginevra) in Industrial application of X-ray diffraction

Sebbene arte e scienza si siano sviluppate in parallelo, esistono spesso alcuni "punti di contatto", sia quando la scienza dei materiali consente nuove forme di espressione artistica, sia quando le tecniche analitiche consentono di analizzare e approfondire la conoscenza artistica (storia dell'arte), sia quando la scienza consente di restaurare o conservare più a lungo materiali impiegati nella produzione artistica.

# Radiazioni impiegate



Con le radiazioni X, si impiegano sia metodi di fluorescenza sia di diffrazione. Sebbene le tecniche siano genericamente indicate come non distruttive, in ambito artistico archeologico è chiaro che la preparazione del campione di fatto sia di tipo distruttivo. Metodi di applicazione *in situ* non sono facilmente applicabili a causa della enorme quantità di radiazione incidente che verrebbe dispersa in un ipotetico sistema aperto. Esiste anche un problema di stabilità dei materiali coloranti sotto l'azione dei raggi X (in particolare negli strati più superficiali, generalmente molto più sensibili alla luce, e che sono soggetti ad ingiallimento). A volte si impiega la microdiffrazione, ossia si dirige sul campione un fascio di raggi X estremamente sottile, evitando così di dover procedere a minuziose preparazioni del campione. Il vantaggio dei metodi microdiffrattometrici consiste nella possibilità di studiare tutti gli strati di un dipinto senza incorrere nei problemi di contaminazione da parte di altri strati.

Gli scopi delle tecniche basate su diffrazione di raggi X sono molteplici:

- analisi qualitativa con riconoscimento di fasi
- analisi quantitativa
- mappatura della composizione chimica o della distribuzione di fasi.

In genere la diffrazione è accoppiata con fluorescenza, microscopia elettronica, spettroscopia UV.

La diffrazione a polveri è condotta utilizzando camere di Gandolfi (oppure anche Bragg-Brentano).

# Analisi dei pigmenti

il fine è di ricostruire le tecniche e le conoscenze in ambito dei coloranti per oggetti artistici

I pigmenti base noti per le colorazioni sono in realtà abbastanza limitati (circa 100), ma spesso si presentano come composizioni in genere fino a tre componenti. A volte anche piccole tracce di un dato pigmento base rendono tipico il colorante. Ad esempio il *lapis lazuli* o *blu ultramarino*. La fase naturale contiene piccole tracce di calcite o di pirite, che però non riescono ad essere introdotte nelle fasi sintetiche. Altre volte i pigmenti differiscono solo per la fase cristallina, non per composizione chimica come avviene per calcite ed aragonite ( $\text{CaCO}_3$ ) oppure rutilo e anatasio ( $\text{TiO}_2$ )

<b>Pigmento</b>	<b>composizione</b>	<b>periodo di uso</b>
<b>Pigmenti bianchi</b>		
Barite	BaSO <sub>4</sub>	dall'antichità
Gesso (chalk)	CaCO <sub>3</sub>	dall'antichità
Gesso (Gypsum)	CaSO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O	dall'antichità
Piombo bianco	2 PbCO <sub>3</sub> Pb(OH)	dall'antichità
Bianco Zinco	ZnO	1834-
Lithophone	(ZnS + BaSO <sub>4</sub> )	1874-
<b>Pigmenti rossi ed arancio</b>		
minio	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	dall'antichità
rosso ossido di ferro	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	dall'antichità
Siena	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + clay	dall'antichità
terra d'ombra	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + MnO <sub>2</sub> + clay	XXVI sec-
Vermiglio	HgS	dall'antichità
Realgar	As <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	dall'antichità
Sangue di drago	resina naturale	dal medioevo
<b>Pigmenti gialli</b>		
Ocra	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nH <sub>2</sub> O	dall'antichità
Orpimento	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	dall'antichità
Giallo Cadmio	CdS	1829-
Massicot	PbO	dall'antichità
Giallo Piombo-Stagno	Pb <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> + PbSnSiO <sub>7</sub>	dal medio evo al XVIII secolo
Giallo Cromo	2 PbSO <sub>4</sub> PbCrO <sub>4</sub>	1818 -
Giallo di Napoli	Pb <sub>3</sub> (SbO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	XVII sec -
Gommagutta	resina naturale	1640 -
Giallo Indiano	sali di Mg, Ca	1620 -
<b>pigmenti verdi</b>		
Terra verde	Fe-Mg-Al-K idrossisilicati	dall'antichità
Malachite	CuCO <sub>3</sub> Cu(OH) <sub>2</sub>	dall'antichità fino al XVII se.I
Verderame	Acetato basico di Cu	dall'antichità fino a XIX sec.
verde di Parigi	Cu(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O) <sub>3</sub> Cu(AsO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1814 - XX sec.

---

**pigmenti blu**

blu ultramarino	$(\text{Na}_8-10\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_2)_4\text{S}_2$	XI sec. - XIX sec.
azzurrite	$2 \text{CuCO}_3 \text{Cu}(\text{OH})_2$	dall'antichità - XIX sec.
blu cobalto	$\text{CoO Al}_2\text{O}_3$	1804 -
smalto	silicati di K-Co-Al	1584 - XIX
blu di Prussia	$\text{Fe}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3$	1704 -
Indigo	estratti vegetali	1880 -

**pigmenti marroni**

Terra d'ombra	ossidi di Fe-Mn-Al	XVI sec -
ocra marrone	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{nH}_2\text{O} + \text{SiO}_2 + \text{clay}$	dall'antichità
marrone van Dyck	terra bituminosa + Fe, Mn	XVI sec. -
Asfalto	terra bituminosa	XVII sec. -

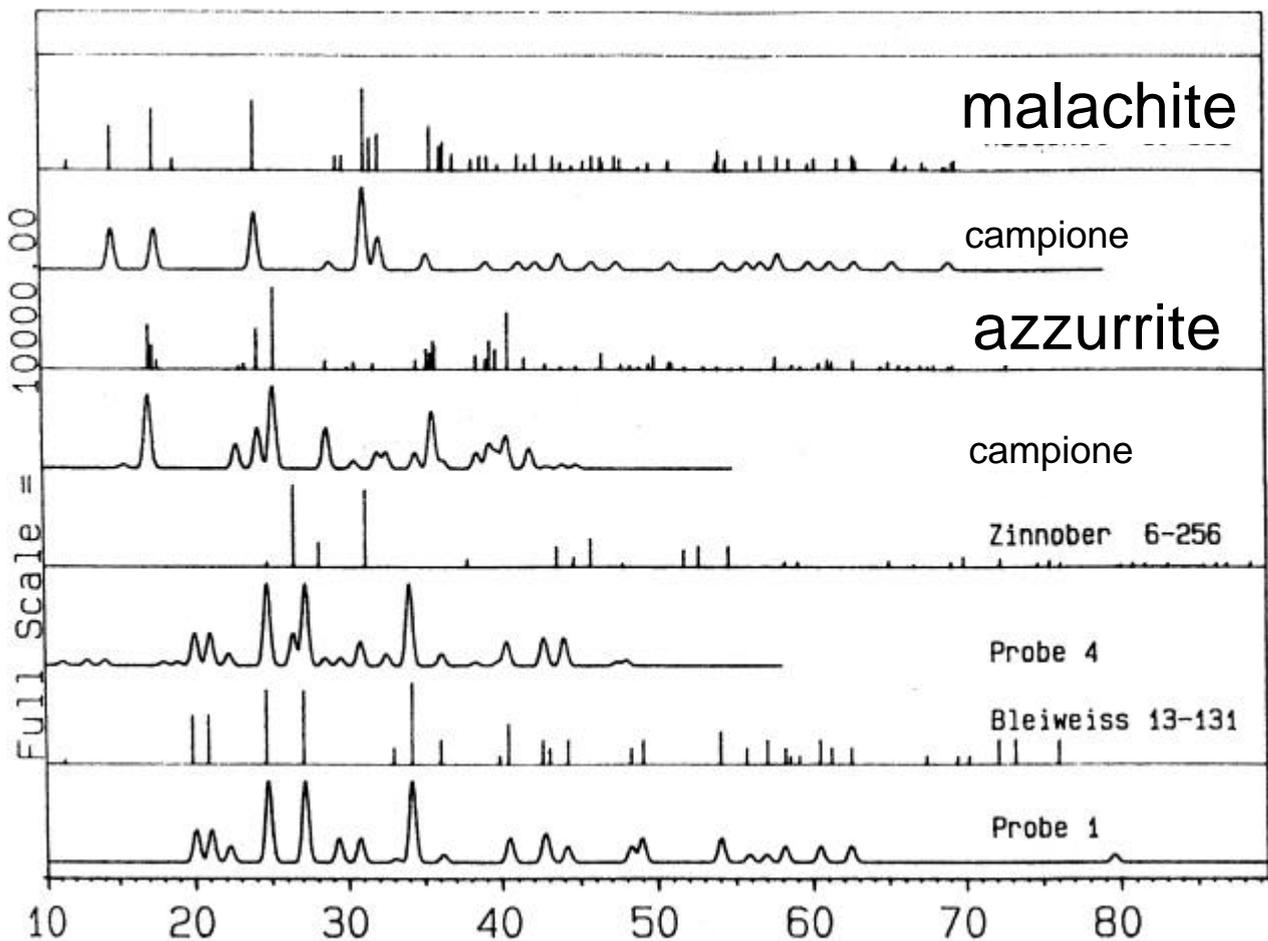
**pigmenti neri**

nero osso	$\text{C} + \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	dall'antichità
nero fumo	C	dall'antichità
grafite	C	dall'antichità

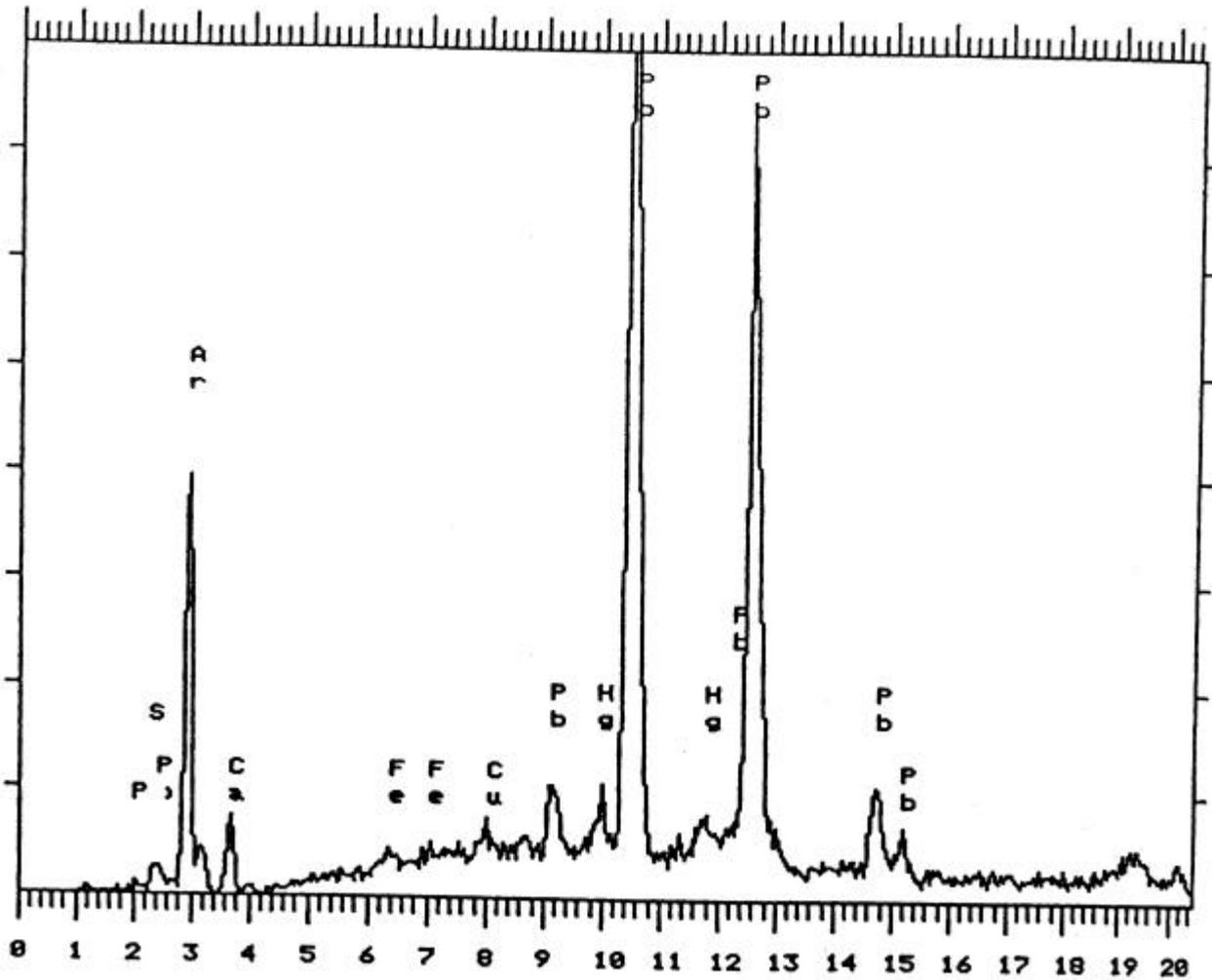
---

esempio: identificazione dei pigmenti in  
arazzi cinesi nel palazzo di Schönbrunn a  
Vienna.

Dopo aver grattato pochi frammenti  
dall'arazzo, si sono identificati i pigmenti  
Piombo bianco (bianco), azzurrite (blu) e  
malachite (verde).



L'analisi per via spettroscopica  
(fluorescenza) conferma i risultati



# Identificazione delle tecniche

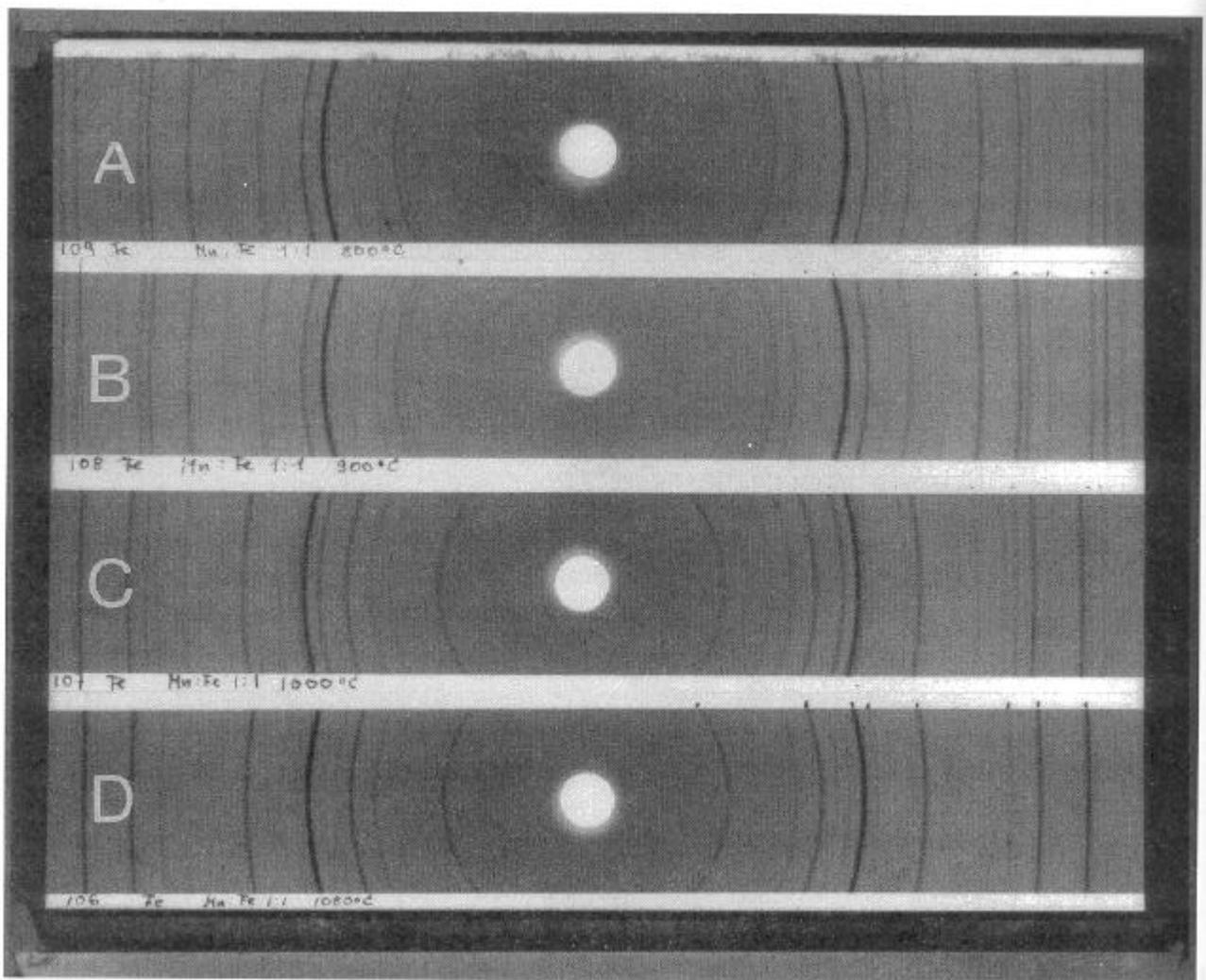
esempio: indagini su statue di terracotta etrusche

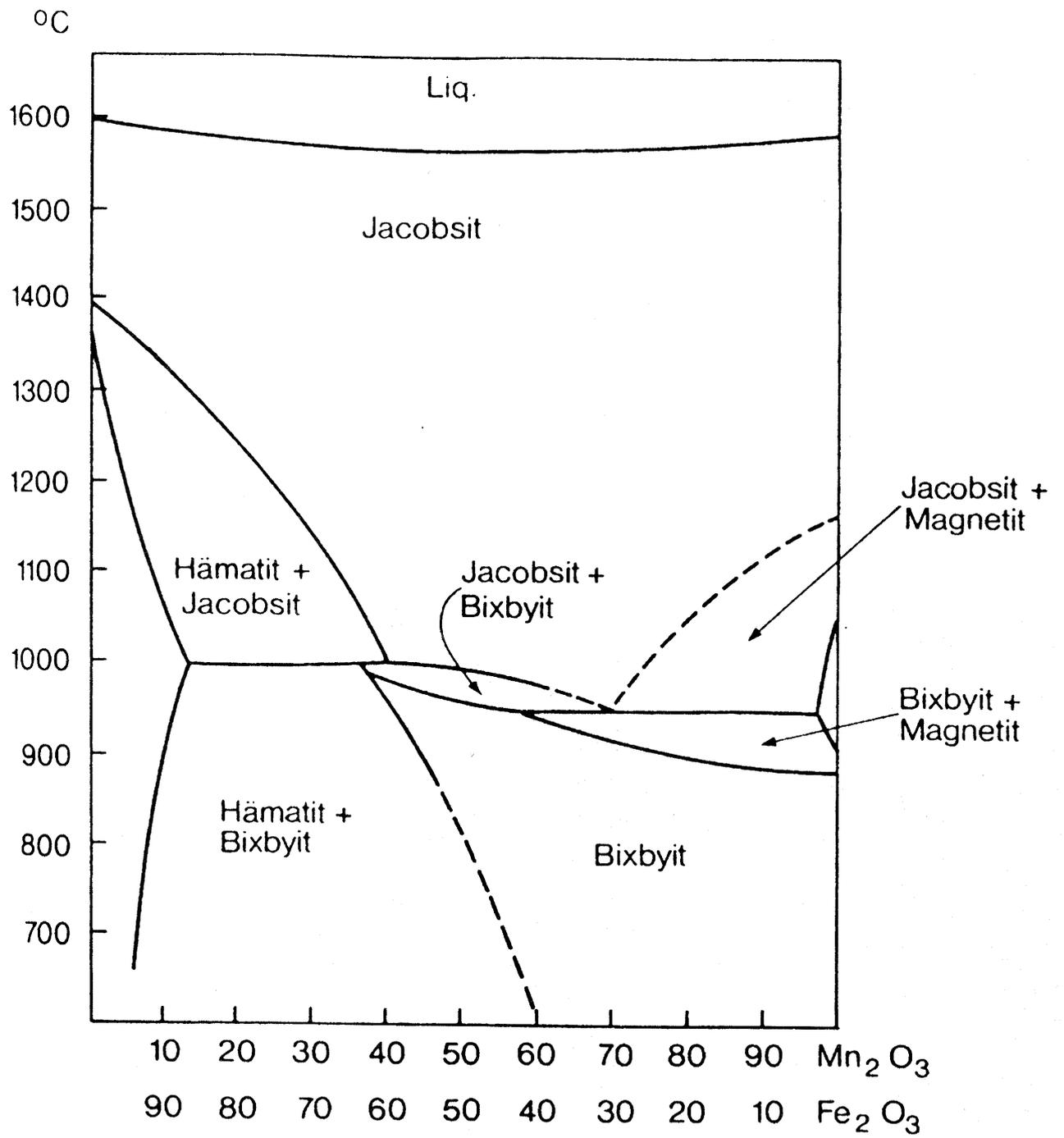
Gli oggetti datano circa 500 a.c. e presentano all'analisi con fluorescenza di raggi X Fe e Mn (in grande quantità).

Quest'ultimo è presente come bixbite ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) oppure jacobsite ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ), come rilevato dall'analisi diffrattometrica.



Il metodo greco-etrusco per ottenere creta nera è una complicata sequenza di cotture se si parte da creta ferrosa, altrimenti è più semplice se si parte da ossidi di Manganese e Ferro. Quello che si può ricavare è una composizione mista in cui bixbite e jacobsite sono prodotte a temperature attorno a 1000°C.





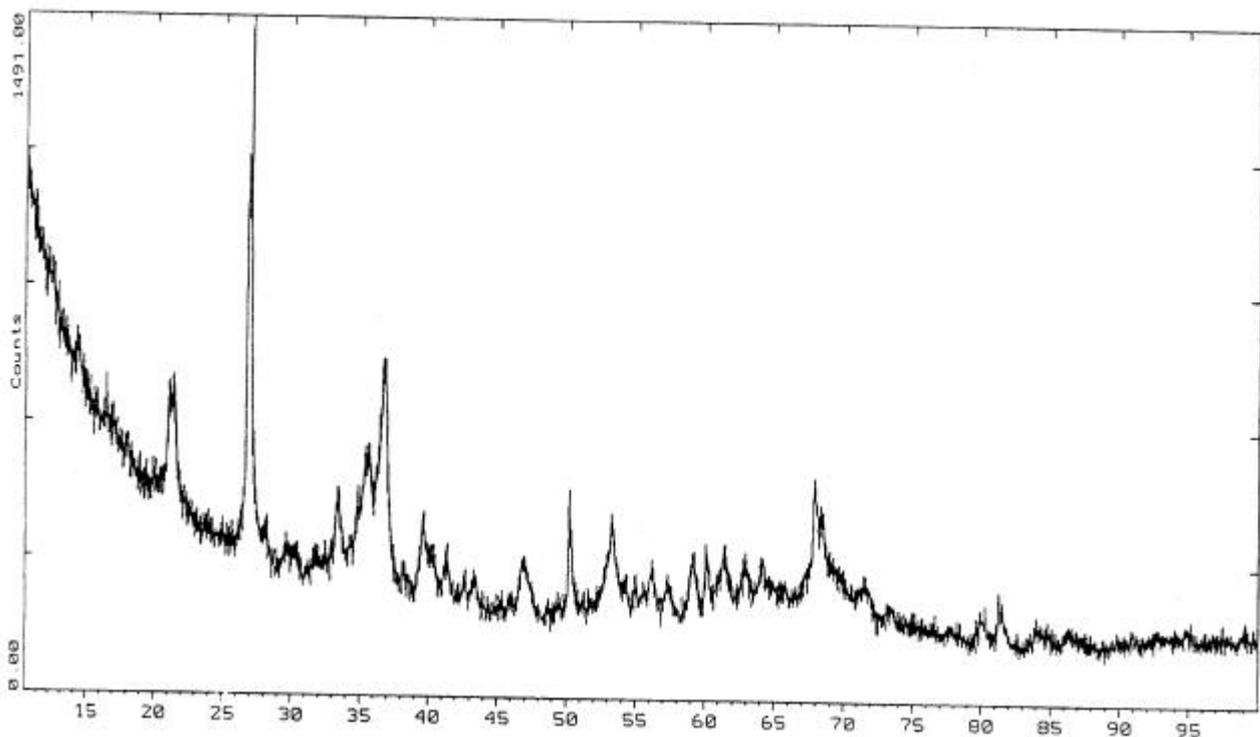
# Datazione e corrosione delle opere

esempio:  
corrosione di statue di Buddha in Ferro

Spesso i materiali corrosivi sono importanti per la datazione stessa dell'oggetto.

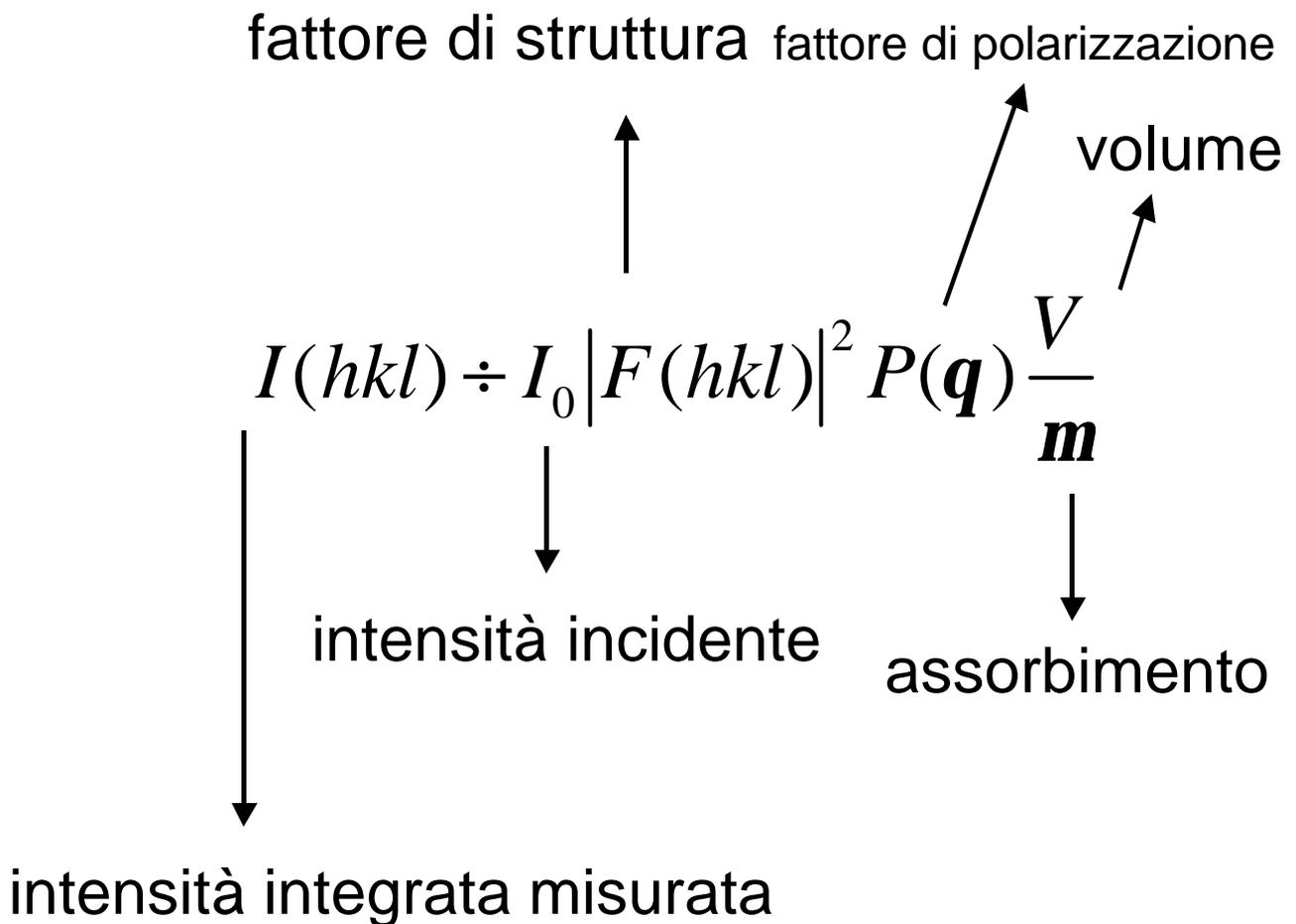
Dall'analisi diffrattometrica si evince che i prodotti della corrosione:  $\alpha$ -FeOOH,  $\beta$ -FeOOH,  $\gamma$ -FeOOH,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

La datazione è fissata nel XV secolo (dinastia Ming)



# Analisi quantitativa

La determinazione dell'ammontare di una fase in un dato campione solido è possibile attraverso l'analisi della diffrazione da polveri, andando a studiare non solamente la posizione dei picchi di diffrazione, ma anche la loro intensità.



# Contributo della fase $\alpha$ in un campione a più fasi:

Volume della fase  $\alpha$

$$I_a(hkl) \div |F_a(hkl)|^2 P(\mathbf{J}) \frac{V_a}{\mathbf{m}_m}$$

assorbimento  
di tutto il campione

$$\mathbf{m}_m = \sum_j W_j \mathbf{m}_{m,j}$$

frazione in peso della fase  $j$

$$V_a = \frac{W_a}{r_a} r_m$$

densità dell'intero campione

densità della fase  $\alpha$

L'intensità di un picco della fase  $a$  sarà quindi proporzionale alla sua frazione in peso e inversamente proporzionale alla densità di quella fase e all'assorbimento del campione

$$I_a(hkl) \div |F_a(hkl)|^2 P(\mathbf{J}) \frac{W_a}{\mathbf{r}_a \mathbf{m}_m}$$

Vi sono molte possibili strategie per ricostruire la composizione di un campione:

- prendere i rapporti di intensità tra i picchi appartenenti a fasi diverse
- prendere il rapporto tra l'intensità di un picco nel campione e l'intensità dello stesso in un campione puro di quella fase
- aggiungere una quantità nota di un'altra fase al campione
- modellare l'intero profilo di diffrazione affinando così possibili valori per le differenti fasi

# Modellazione del profilo totale di diffrazione

Metodo proposto da Rietveld (1966) per l'affinamento di strutture cristalline da dati di diffrazione da polvere.

Si intende *affinamento* perché tale metodo richiede una conoscenza ipotizzata della struttura, che viene migliorata durante l'applicazione di tale procedura.

Si impiega un metodo di minimizzazione (con minimi quadrati) delle differenze tra un certo modello e i dati effettivamente osservati.

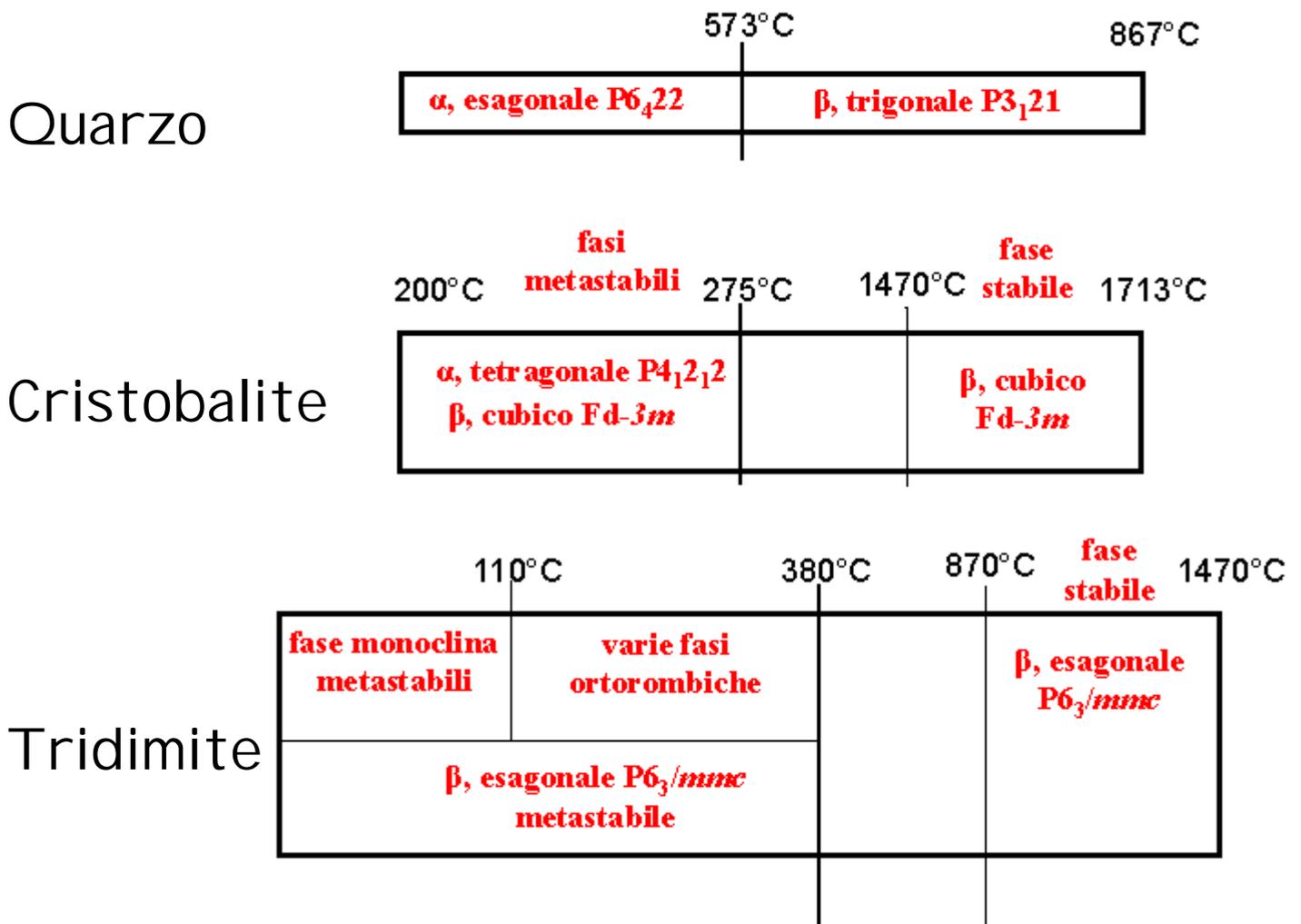
Parametri:

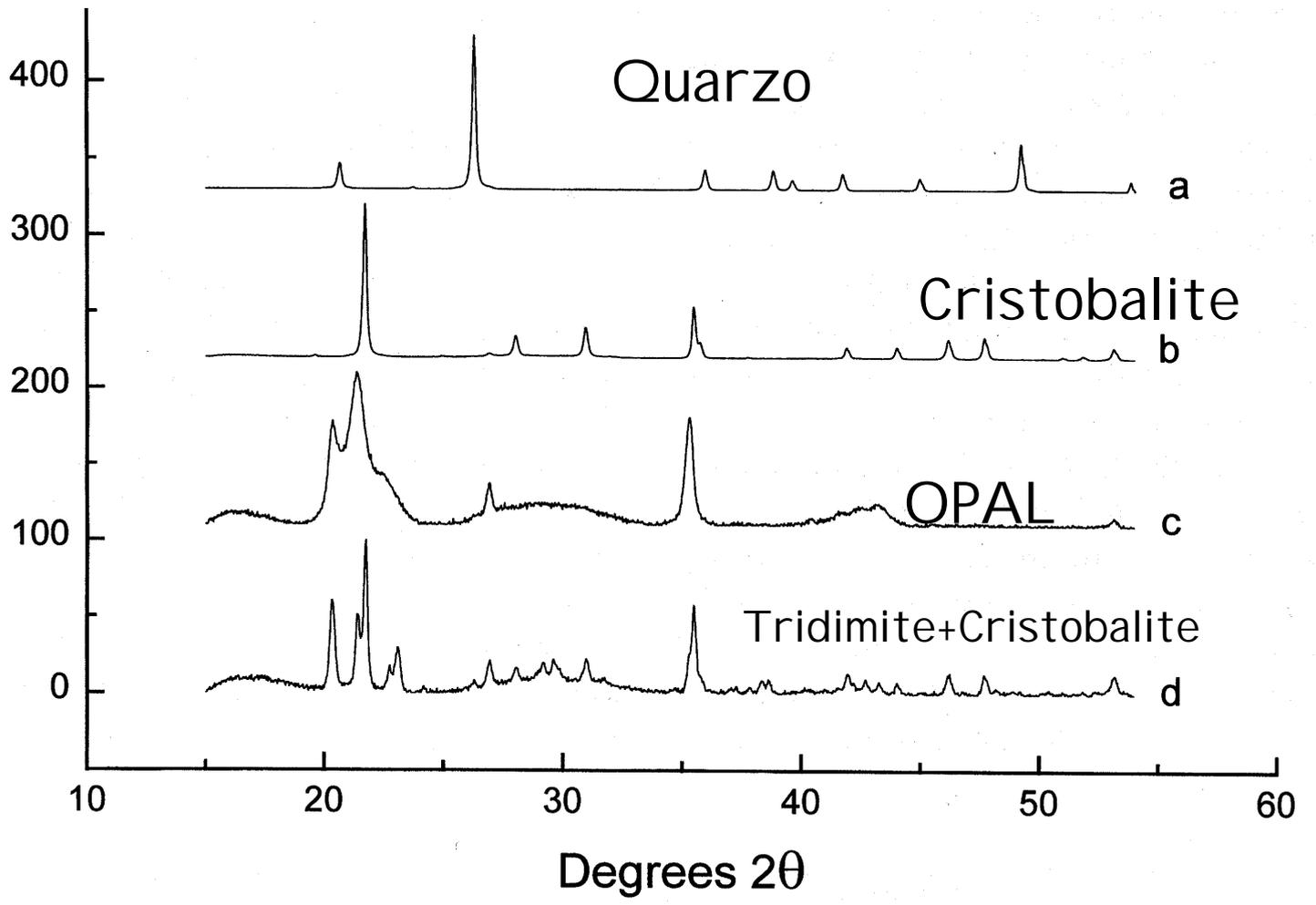
- **strumentali**
- **strutturali**

# Analisi delle silici

Poiché Silicio e Ossigeno sono due degli elementi più abbondanti sulla crosta terrestre non sorprende che il loro composto più comune ( $\text{SiO}_2$ ) sia così comune.

Esistono diverse forme cristalline di  $\text{SiO}_2$ , di cui una sola ( $\alpha$ -quarzo) è stabile a temperatura e pressione ambiente:





Per ogni fase cristallina bisogna avere un modello strutturale, ovvero:

Parametri di cella

Gruppo Spaziale

Unità di formula (Z)

Lista di Atomi, Coordinate e Parametri termici

.....

Atomo 1 x y z sof B

.....

Atomo n x y z sof B

Banca Dati di Strutture Cristalline

ICSD, CSD, Pearson, PDB, etc.

Software di Affinamento ed Analisi Quantitativa:

GSAS, TOPAS, FULLPROF, **QUANTO**