

Capitolo 7: Preparazione dei provini per XRD – Diffrazione a raggi X di polveri

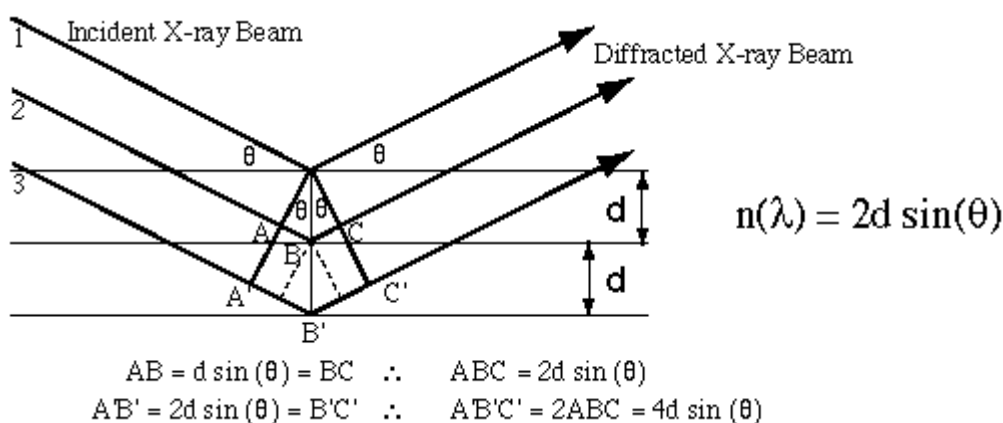
7.1 Introduzione

La Diffrazione a raggi X è una tecnica di analisi molto sofisticata e, ancora dopo più di cento anni dalla sua scoperta, continua ad essere fondamentale nell'analisi di qualsiasi materiale.

La tecnica della diffrazione a raggi X si basa sul principio della diffrazione di onde parallele e monocromatiche da parte di un reticolo cristallino. Come nella diffrazione ottica, dove un fascio di luce monocromatica che incide su un reticolo genera onde in fase (interferenze costruttive) o onde in opposizione di fase (interferenze distruttive), così un reticolo cristallino formato da atomi e illuminato da un fascio di fotoni X monocromatici può creare interferenze costruttive o distruttive, secondo la ben nota relazione di Bragg:

$$2d \sin\Theta = \lambda$$

Dove d è la distanza dei piani reticolari che generano l'interferenza costruttiva, Θ è l'angolo di incidenza del fascio incidente e di quello diffratto, λ è la lunghezza d'onda usata.



L'equazione di cui sopra è nota come equazione di Bragg e permette di chiarire il significato della "riflessione selettiva": i raggi X riflessi non sono altro che i fasci di onde in fase che escono dal cristallo, solo a ben precisi angoli che soddisfano la legge di Bragg. Con la misura sperimentale degli angoli ai quali vengono diffratti i raggi X di lunghezza d'onda nota, è possibile calcolare la distanza d tra i piani reticolari. Tali distanze caratterizzano le sostanze chimiche, cristalline e non, formando una fingerprint unica per ciascuna sostanza che ne consente il riconoscimento e la quantificazione.

In un diffrattometro commerciale per polveri (figura 59) i raggi X vengono generati dal cosiddetto "Tubo Radiogeno": un tubo di Crookes in vuoto, dove un filamento viene riscaldato da una corrente elettrica e genera elettroni, che vengono accelerati a qualche decina di kV e fatti collidere con un target metallico, che in risposta dà luogo ad una emissione di fluorescenza nel range dei raggi X. La lunghezza d'onda di tale emissione è caratteristica del target del tubo radiogeno: ad esempio, la lunghezza d'onda di emissione di un tubo al Cu è pari a 1.5427 \AA (0.15427 nm) e corrisponde all'emissione della riga α . La detezione dei raggi X è affidata ad un "detector": un apparato elettronico, dotato di un fotomoltiplicatore che traduce la luce in corrente elettrica, sul quale è fissato un cristallo fotoluminescente se sottoposto a raggi X. Completa lo strumento il sistema di scansione: un goniometro, che ha per centro il campione e due bracci ai quali sono connessi rispettivamente il tubo a raggi X e il detector, insieme ai loro sistemi di collimazione. Ambedue eseguono una scansione angolare attorno al campione in un range compreso tra 0 e 55° di theta, muovendosi all'unisono dello stesso intervallo angolare. In questo modo viene scansato uno spazio reticolare molto ampio e registrati tutti i possibili riflessi generati dai piani reticolari.

Una rapida considerazione sul detector: allo stato attuale, i fotomoltiplicatori sono quasi scomparsi e sostituiti da sistemi molto più veloci e performanti, quali i sistemi EDS, le telecamere CCD, i PSD.

Questi ultimi sono schiere di singoli elementi CCD o CMOS, sensibili ai raggi X e disposti in linea, da 256 a più di 4096 canali, che ricevono in contemporanea una porzione angolare di 5-10°. In tal modo possono osservare regioni angolari molto ampie in tempo reale e accelerare la ripresa dello spettro di diffrazione, migliorando nel contempo anche il rapporto segnale disturbo.

Un particolare diffrattometro è il sistema EDXRD: in esso la radiazione incidente è policromatica (target del tubo RX al W o al Rh), mentre il detector è del tipo a dispersione di energia (Energy dispersive detector, EDS), del tutto analogo ai detector di fluorescenza dei microscopi elettronici. Avendo una radiazione policromatica, non c'è necessità di fare una scansione angolare del campione, in quanto il detector EDS provvederà a eseguire una scansione in energia, presentando così tutto lo spettro in tempo reale. I pregi di questi nuovi strumenti sono nella immediatezza dell'analisi XRD; il difetto maggiore è la bassa risoluzione.

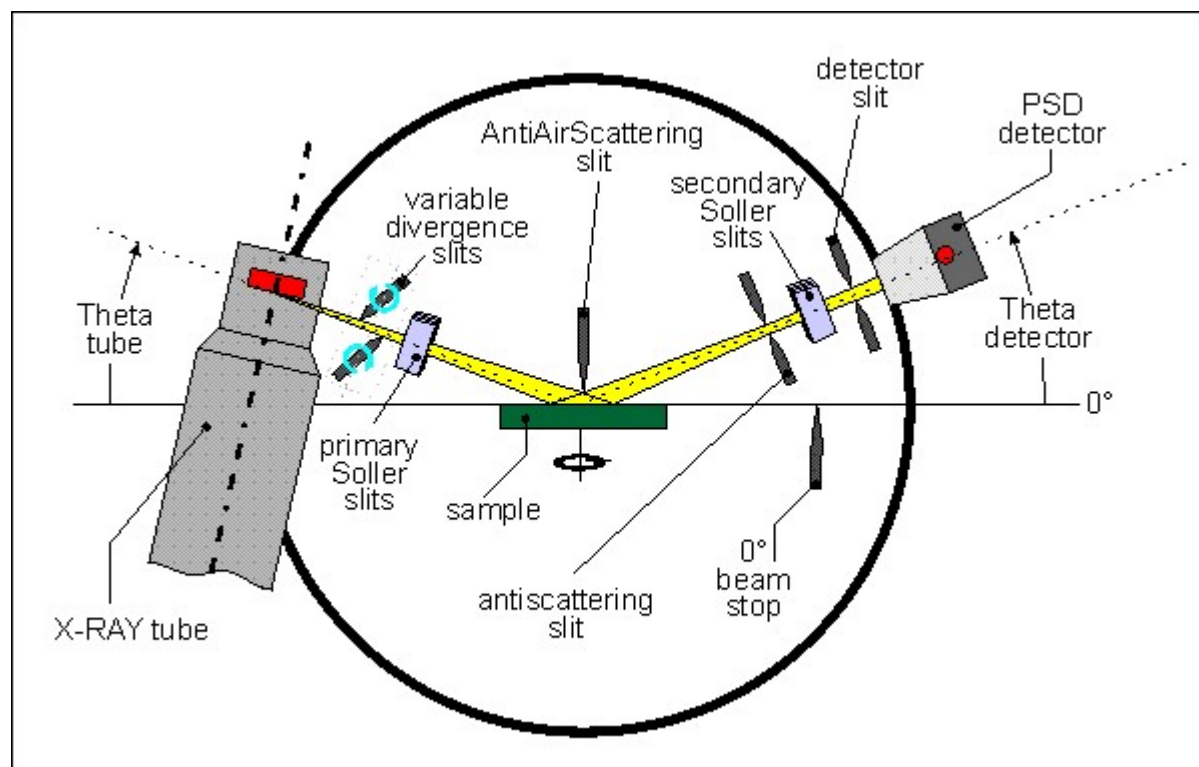


Figura 59: Schema generale di funzionamento del sistema di scansione di un diffrattometro a raggi X a scansione angolare di tipo theta-theta (da Bruker D8 Advance)

7.2 Preparazione dei campioni per XRD

Una corretta preparazione del campione è uno dei requisiti più importanti nell'analisi dei campioni di polvere mediante diffrazione di raggi X. Questa affermazione è particolarmente vera per i materiali che hanno scarsa cristallinità, come le argille che contengono colloidali finemente divisi e che sono scarsi riflettori dei raggi X, così come altri tipi di materiali, come i rivestimenti di ossido di ferro e materiali organici che rendono più difficile la caratterizzazione mediante XRD.

La preparazione del campione include non solo i giusti trattamenti del campione per rimuovere sostanze indesiderabili, ma anche tecniche appropriate per ottenere la dimensione desiderata delle particelle, l'orientamento, lo spessore, ecc. Sono disponibili diversi libri eccellenti che trattano le tecniche appropriate di preparazione del campione per argille e terreni (Jackson, 1979, Brindley and Brown, 1980, Moore e Reynolds, 1989, Bish, 1992, Iyengar, 1997).

L'analisi delle polveri in XRD richiede che le polveri stesse siano estremamente sottili per ottenere un buon rapporto segnale-rumore (ed evitare fluttuazioni di intensità), evitare la formazione di zone d'ombra

e minimizzare l'orientamento preferenziale delle particelle. A questo proposito, ricordiamo che talune fasi minerali hanno strutture che determinano la formazione di piani di sfaldatura preferenziali: un tipico esempio sono le miche e le argille, fillosilicati estremamente diffusi, che tendono a disporsi secondo il piano preferenziale, lo (001) o piano basale. In tal modo, nello spettro di diffrazione apparirà il piano basale molto più intenso di quanto debba essere, falsando così lo spettro di diffrazione. La riduzione delle polveri in particelle fini assicura anche una partecipazione sufficiente delle particelle al processo di diffrazione. La gamma di dimensioni raccomandate è di circa 1-5 μm (Klug e Alexander, 1974, Cullity, 1978, Brindley, 1980), soprattutto se si desidera la quantificazione delle varie fasi. Per una valutazione qualitativa di routine dei componenti minerali, i campioni vengono normalmente macinati fino a passare attraverso un setaccio da 325 mesh (45 μm).

7.3 Effetti importanti nella preparazione dei provini per diffrazione a raggi X

1. Le proprietà del campione possono influenzare la qualità dello spettro di polveri riducendone le intensità e allargando i picchi
2. Dimensioni dei cristalliti e distorsione reticolare (strain): per cristalliti si intende il volume più piccolo di un cristallo che diffrange in modo coerente (figura 60). In pratica, una fase cristallina teorica ha un volume nel quale i piani di diffrazione sono regolarmente spazati tra loro e sono privi di difetti: in questo caso si parla di volume di diffrazione coerente. Tale situazione è ovviamente teorica: nella realtà i volumi coerenti sono molto piccoli e dislocati tra loro; il cristallo reale è formato da tanti volumi coerenti, ciascuno contribuisce alla diffrazione, ma essendo dislocati, ciascuno introduce un errore sulla posizione del picco, provocandone l'allargamento (broadening) e la riduzione in intensità. Più sono piccoli i volumi coerenti e maggiore è l'allargamento dei picchi di diffrazione (figura 60). Da questo concetto deriva che la misura delle dimensioni dei domini coerenti (cristalliti) viene realizzata attraverso la misura dell'allargamento dei picchi di diffrazione, come vedremo nei paragrafi successivi. L'effetto diventa visibile per dimensioni dei cristalliti inferiori ai 200 nm. Correlato alla riduzione delle dimensioni dei cristalliti è l'aumento della distorsione reticolare (strain): la distorsione o strain può essere provocata dalla fatturazione e dalle operazioni di macinazione o riscaldamento (o ambedue). Lo "strain broadening" si distingue dal "size broadening" per via della maggiore dipendenza angolare di un effetto sull'altro. La visualizzazione e quantificazione delle due grandezze è spiegata in molti testi e tra questi si rimanda il Lettore al famoso libro di Alexander & Klugg "X-ray diffraction Procedure" della Wiley & Sons. In questa sede basta ricordare che gli effetti di allargamento vanno TASSATIVAMENTE valutati in sede di preparazione dei provini
3. Orientazioni preferenziali o "texture": per texture si intende l'effetto dato da particelle di polvere che non hanno una forma arbitraria ma una forma anisotropica fortemente regolare, tipicamente piastrine o aghi. Al momento della preparazione, questi vengono preferibilmente orientati lungo la superficie del campione modificando in modo massiccio le intensità di picco. Diverse tecniche possono essere utilizzate per preparare al meglio i campioni che hanno problemi di texture. Il modo più efficiente consiste nel preparare una miscela del campione con acqua distillata. In tale liquido, l'orientamento casuale viene mantenuto all'essiccamento. Si attende che l'acqua evapori, dopodiché il materiale viene spalmato sulla superficie del portacampione (vetro o ceramica) (figura 61)

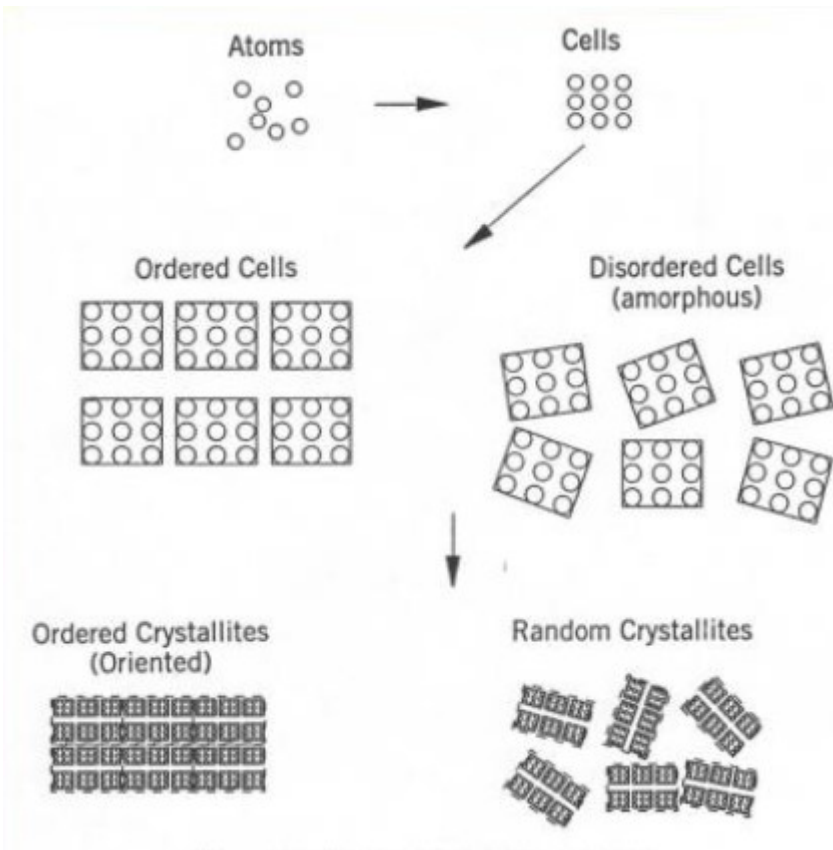


Figura 60: rappresentazione semplificata delle celle elementari ordinate, celle disordinate (materiali amorfi), cristalliti ordinati e random

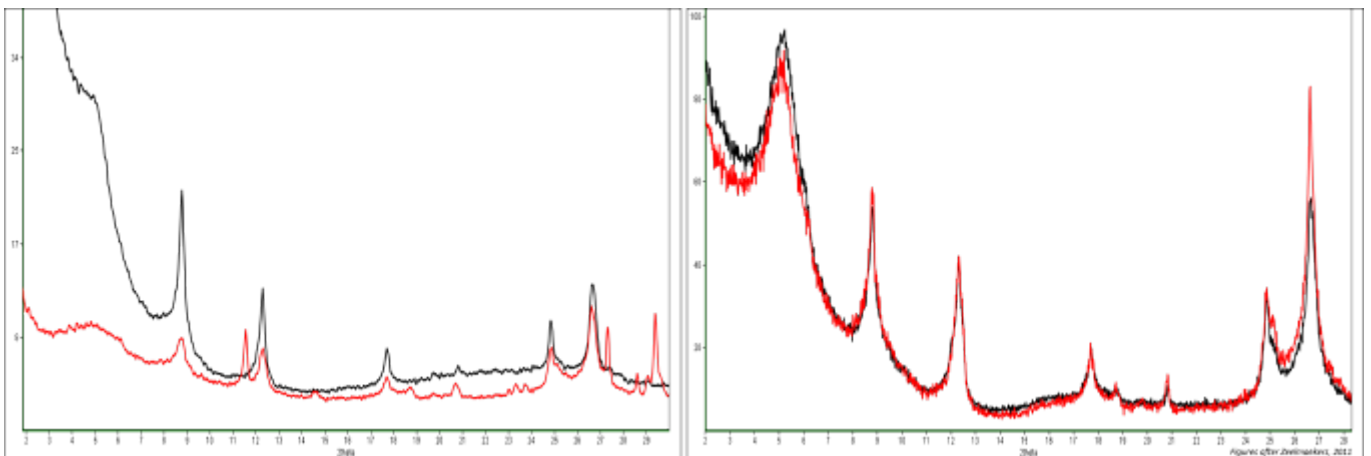


Figura 61: Spettri di diffrazione orientati di argille; a sinistra il campione con un pretrattamento standard; a destra stesso campione ma preparato con la randomizzazione delle particelle

SERVIZI ANALITICI PER LE AZIENDE ! Solo su Geomateriali.it

Geomateriali.it offre servizi analitici di altissimo livello scientifico per Aziende e privati, avvalendosi di Istituti altamente qualificati. Analisi chimiche, diffrattometriche e determinazioni dimensionali (granulometrie e morfologie), con certificazioni e standardizzazione di materiali.

Vi Invitiamo a visitare il nostro sito per avere un'idea della vastità di proposte: strumenti, accessori e standard certificati !

4. Altezza dei provini: Il problema dello spessore del provino è particolarmente sentito per quelle strumentazioni sprovviste di portacampioni rotante. L'altezza del provino è fortemente influente nella posizione dei picchi di diffrazione: una altezza superiore a quella di "fuoco" del fascio incidente determina uno spostamento verso angoli maggiori e viceversa. In questo caso le soluzioni possono essere diverse: utilizzo di uno standard interno per la certificazione delle posizioni dei picchi, oppure lavorare sulla "messa a fuoco" del fascio incidente sul diffrattometro. Quest'ultima operazione si esegue direttamente sulla macchina, quindi in questa sede non possiamo dare indicazioni. In genere tutti gli strumenti di diffrazione hanno una procedura di allineamento, più o meno automatico, che consente di ottenere una buona definizione del piano focale, sul quale far collimare l'altezza del campione. In linea di massima, comunque, è sempre utile fare una diffrazione di uno standard, quale ad esempio silicio metallico, dal quale ricavare la posizione dei picchi e correggere, step by step, l'altezza del portacampioni fino a trovare la posizione corretta

7.4 Effetto delle macinazioni sulle risposte analitiche in XRD e FTIR

Abbiamo già detto che i campioni preparati per la Diffrazione a raggi X di polveri, devono possedere granulometrie almeno inferiori ai 45 μm , ma è altrettanto importante che la cristallinità del materiale sia preservata. Durante la macinazione, infatti, si inducono difetti sulle strutture dei materiali cristallini, difetti che aumentano il disordine strutturale, con l'effetto di dislocare i cristalliti e di allargare così i picchi di diffrazione (figura 60, 61). Estremamente importante è non danneggiare le strutture cristalline, se si vuole ottenere una buona analisi qualitativa e quantitativa. Gli effetti dell'eccessiva macinatura comprendono la distorsione reticolare e la possibile formazione di uno strato amorfo (strato di Beilby) all'esterno dei grani. Come abbiamo già detto nel capitolo precedente, la macinazione tende a comprimere i reticoli di diffrazione, danneggiandoli. Per evitare questo fenomeno, la macinazione deve avvenire in modo isotropo, cioè la pressione di macinazione deve essere diretta su tutta la superficie dei granuli e l'unico modo per farlo è aggiungere al solido un liquido, che svolge la funzione di trasferire gli impulsi pressori sull'intera superficie. Ciò vale per i materiali macinati in mortaio, dove l'azione macinante viene eseguita con la forza dell'operatore, ma vale ancora di più nei mulini del tipo ball milling, dove le forze in gioco sono molto più intense e possono danneggiare il materiale al punto di renderlo completamente amorfo, specie se il materiale in preparazione ha una resistenza limitata come ad esempio i materiali solidi organici. I liquidi da usare sono, in genere, alcoli e acetone. L'alcool isopropilico è un'ottimo liquido per macinare minerali e sostanze inorganiche. A differenza dell'acetone, che evapora senza lasciare tracce, l'isopropanolo tende a rimanere più a lungo nel vessel e a garantire una protezione maggiore. Nel caso di sostanze che tendono ad ossidarsi, può essere utile l'uso di olii a bassa viscosità o olio di lino. Per i materiali organici non è consigliato l'uso degli alcoli o dell'acetone, per le evidenti proprietà solventi di queste sostanze nei confronti dei composti organici.

Durante la macinazione è opportuno controllare la granulometria; ciò è possibile usando una tecnica empirica: la polvere in esame viene disposta su una lastra di acciaio, al di sopra viene fatto scorrere un vetrino da microscopia o meglio un'altra lastra di acciaio; se durante lo spostamento della lastra si avverte il classico scricchiolio della sabbia, significa che la dimensione dei grani è troppo grossolana.

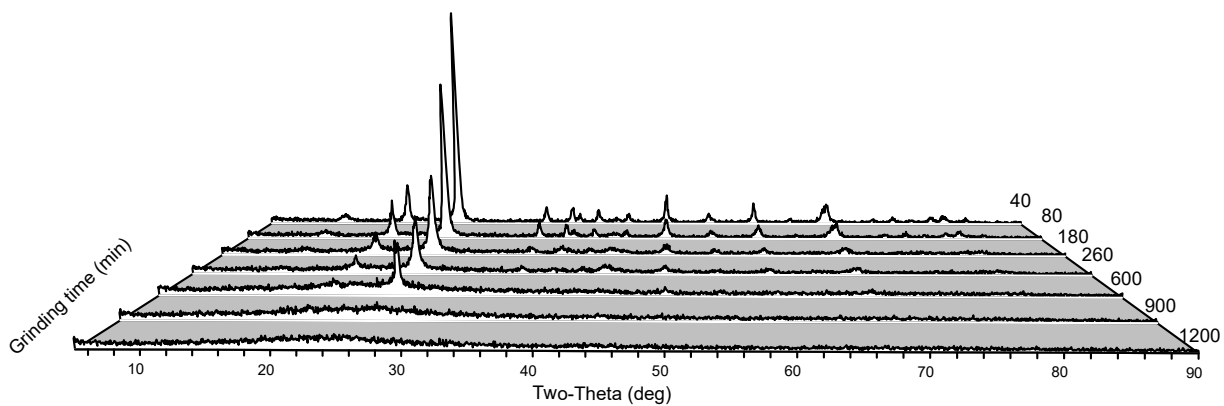


Figura 62: Spettri XRD del quarzo, ripresi a tempi di macinazione differenti (da Plescia et al., 2019)

Tecnica analitica	Size ottimale μm	Pregi della macinazione spinta	Difetti della macinazione spinta	Rimedi agli errori più comuni
Spettrometria ICP – OES, MS	0.5 – 0.1	maggior rate di dissoluzione nella preparativa dei campioni solidi	Possibilità di inquinare il campione con tracce dei metalli delle giare di macinazione	<p>Uso di giare con corazze e sfere di mac. in zirconia</p> <p>Raffreddamento delle giare</p>
Analisi di fluorescenza a raggi X	0.5 – 0.1	Pasticche più compatte e omogenee perle di vetro più stabili e meno soggette a rompersi	Possibilità di inquinare il campione con tracce dei metalli delle giare di macinazione	<p>Uso di giare con corazze e sfere di mac. in zirconia</p> <p>Raffreddamento delle giare</p>
Analisi di diffrazione a raggi X di polveri	< 0.5	Picchi di diffrazione più stretti e meglio definiti Migliore definizione dello spettro	<p>Materiale tende a perdere ordine e a diventare amorfo</p> <p>Cambiamenti di fase (per alcune strutture semplici e taluni ossidi)</p>	<p>Aggiungere un liquido durante la macinazione, <u>possibilmente</u> non acquoso</p> <p>isopropanolo, acetone, olio di lino</p>
Analisi in Spettrometria FTIR	< 1	Spettri più puliti, senza frange di interferenza	<p>Materiale tende a perdere ordine e a diventare amorfo</p> <p>In taluni campioni l'FTIR è sensibile alla fase amorfa</p>	<p>Aggiungere un liquido durante la macinazione, <u>assolutamente</u> non acquoso</p> <p>Usare solo solventi che evaporano con il calore della macinazione stessa isopropanolo, acetone, N esano</p>
Analisi in μRAMAN	> 10	Non influente	Se le dimensioni sono minori dello spot della sonda, gli spettri sono falsati	Non macinare al disotto dei 10 μm

Tabella 8: Effetti della macinazione per le differenti tecniche analitiche (e rimedi)