

Capitolo 4.

4.1. Ottimizzazione dei parametri di acquisizione.

All'atto della consegna della sfera integratrice la casa costruttrice ha fornito un set di parametri di configurazione dello strumento. Tale set di dati è riportato in Tabella 4.1..

Tabella 4.1. Settaggio dello strumento consigliato, all'atto della consegna, dalla casa costruttrice.

| | UV/Vis | NIR | | Valore |
|--|---------|---------|-------------------|-----------|
| Tempo d'integrazione | 0,04 s | 0,12 s | Cambio Lampada | 319,20 nm |
| Guadagno | 49 | 3 | Cambio Rivelatore | 860,80 nm |
| Fenditura (risoluzione spettrale) | 2,00 nm | 7,20 nm | Cambio reticolo | 860,80 nm |
| | | | Beam Mask | 100% |
| | | | Sample Beam Att. | 100% |
| | | | Ref. Beam Att. | 100% |

Con tali parametri si ottiene la risposta riportata in Figura 4.1..

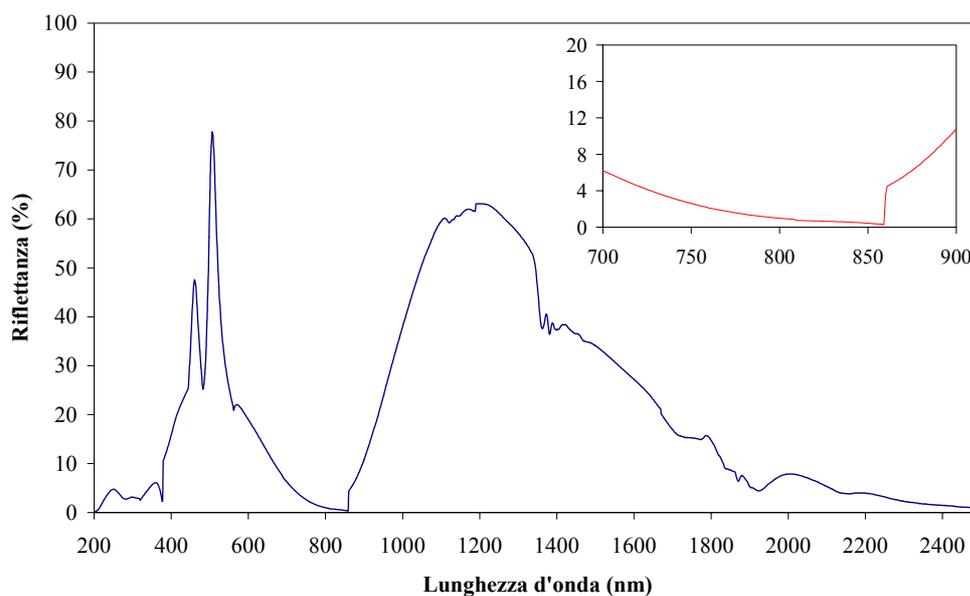


Figura 4.1. Risposta dello strumento con i parametri della casa costruttrice.

Con tale configurazione, però, si ottiene un segnale molto basso intorno a 860 nm, proprio alla lunghezza d'onda a cui cambia il reticolo ed il rivelatore. Analizzando campioni a bassa riflettanza si è visto che il rumore è molto elevato, di conseguenza si è operata una modifica sia sul cambio del reticolo, portando il cambio dello stesso a 715 nm, sia del rivelatore, portato a 845 nm. Il risultato è visibile in Figura 4.2..

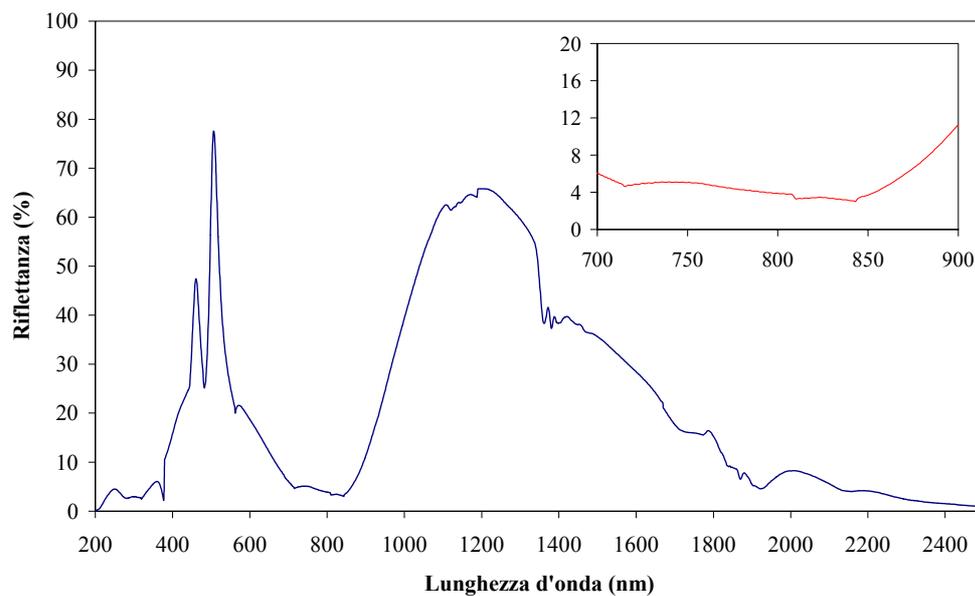


Figura 4.2. Risposta con i parametri modificati.

Modificando, nel NIR, la fenditura (portata a 6 nm) e il guadagno (portato a 4) si è ottenuto un riferimento giudicato ottimale, riportato in Figura 4.3.

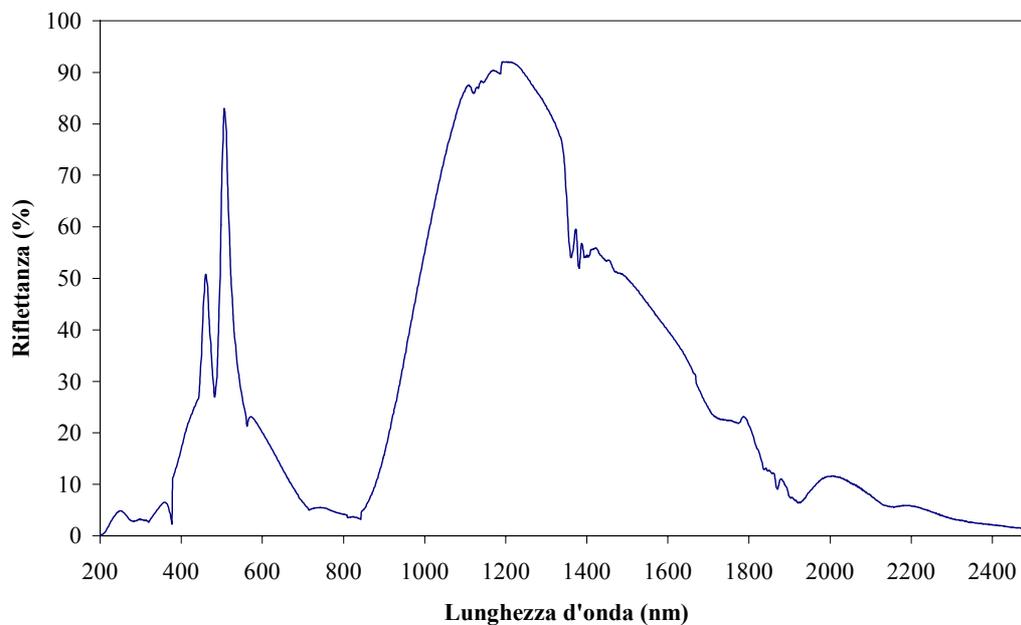


Figura 4.3. Riferimento ottimale.

In Figura 4.3. si può notare che con questo accorgimento il segnale intorno ai 1200 nm e a fondo scala (2500 nm) risulta essere ancora basso e ciò può essere importante quando si ha a che fare con segnali deboli.

Al fine d'innalzare il rapporto segnale rumore nella parte iniziale e finale dello spettro per campioni poco riflettenti si è deciso di utilizzare due rilevamenti successivi, uno per le zone comprese tra 200 e 450 nm, tra 550 e 861 nm e tra 1900 e 2500 nm l'altro per i restanti intervalli spettrali, utilizzando nel primo un settaggio che prevede un innalzamento del guadagno dei rivelatori (54 per quello nell'UV/Vis e 6 per quello nel NIR) nel secondo il riferimento ottimale. Il secondo infatti serve per coprire gli intervalli spettrali in cui i rivelatori sono saturi durante il primo rilevamento. Il riferimento per le zone a basso segnale è riportato in Figura 4.4..

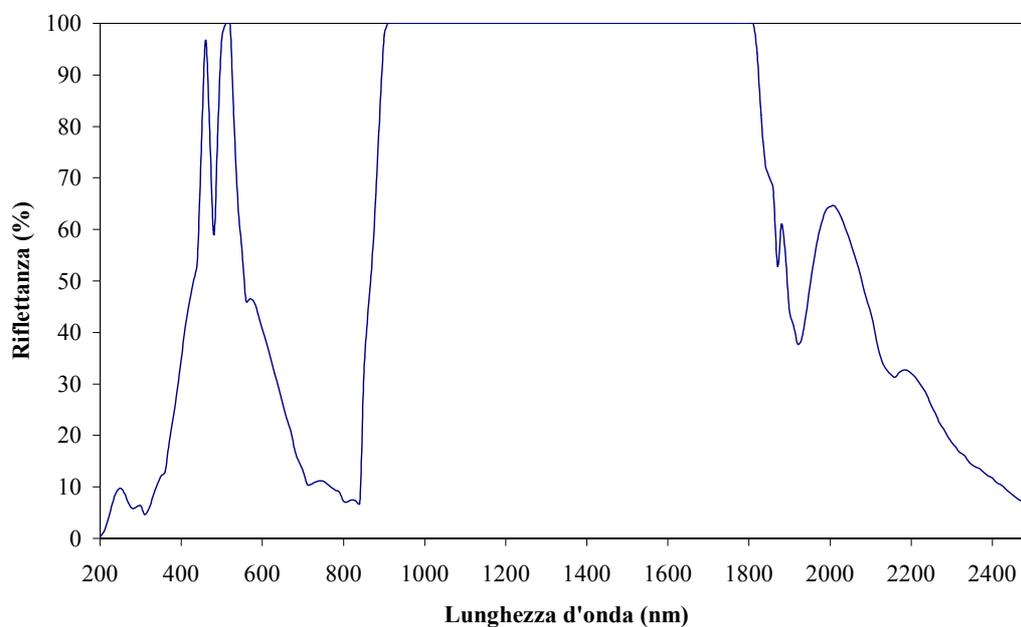


Figura 4.4. Riferimento per zone a basso segnale.

4.2. Tecniche di misura e loro verifica.

Al fine di definire una procedura standard di misure per campioni particolati o *bulk* si sono effettuate misure su vari campioni di interesse scientifico e non, confrontando i risultati di tali misure rispettivamente con misure effettuate in altri laboratori di ricerca o previsioni derivanti da modelli teorici.

4.2.1. Specchio comune.

Il primo campione esaminato è stato uno specchio comune al fine di verificare il corretto assetto dell'ottica. In assetto ottico corretto la radiazione riflessa dallo specchio ha una forte direzionalità coincidente, secondo la legge di Fresnel, con la direzione speculare. Montando una trappola per luce sulla porta per l'esclusione della componente speculare, secondo il modello teorico, il valore di riflettanza aspettato dovrebbe essere vicino allo zero¹. Il risultato delle misure, effettuate con una risoluzione spettrale pari a 2 nm nell'UV/Vis e 6 nm nel NIR e campionatura ogni 0,5 nm, è riportato in Figura 4.5. Ricordiamo che per ottenere la riflettanza speculare si effettua una differenza tra lo spettro in riflettanza emisferica e quello in riflettanza emisferica totalmente diffusiva, cioè lo spettro ottenuto posizionando la trappola per la luce sulla porta di esclusione della componente speculare.

¹ Teoricamente la riflettanza ottenuta escludendo la componente speculare di uno specchio dovrebbe essere nulla, ma poiché si tratta di uno specchio commerciale, cioè con la superficie riflettente posta dietro ad una lastra di vetro, ci si aspetta un segnale non nullo.

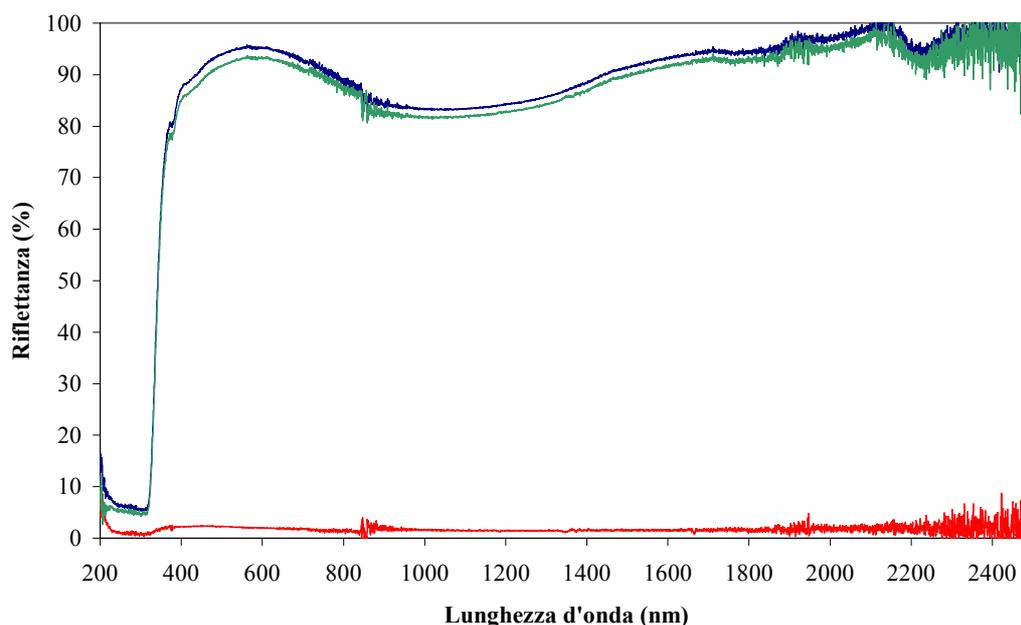


Figura 4.5. Riflettanza integrata (linea blue), speculare (linea verde mare) e diffusa (linea rossa) di uno specchio commerciale.

Come si può ben vedere dagli spettri le previsioni teoriche sono state ampiamente soddisfatte. Non dovendo analizzare lo spettro del campione ma dovendo solo verificare l'assetto ottico dello strumento, non sono stati presi tutti gli accorgimenti necessari per minimizzare il rumore strumentale specie sopra i 2000 nm.

4.2.2. Metodologie di preparazione del campione all'analisi.

Verificato l'allineamento dell'ottica si è passati alla definizione e verifica delle metodologie di misura. Dovendo analizzare le caratteristiche ottiche di materiali particolati, si è posto il problema di decidere lo stato del campione su cui

effettuare le misure. Infatti si possono effettuare le misure su campioni processati secondo quattro tecniche principali:

- Impasticamento;
- Pressamento;
- Lisciatura;
- *Sowing*.

Nell'impasticamento le polveri vengono inserite in un cilindro d'acciaio (vedi Figura 4.6.) e sottoposte per circa tre minuti ad una pressione di 3 ton/cm² mentre una pompa da vuoto aspira l'aria dal cilindro. Lo scopo naturalmente non è quello di effettuare la pressa in condizioni di vuoto, ma eliminare l'eventuale umidità che può essere inclusa nella pasticca e che potrebbe dare bande non appartenenti al materiale nella zona del NIR. Allo scadere dei tre minuti si innalza la pressione a circa 10 ton/cm² per altri 5-6 min. Con questa procedura si ottiene una pasticca



Figura 4.6. Sezione dell'impasticatore.

di materiale che presenta un aspetto *bulk*² solo apparentemente, infatti effettuando delle misure si vede facilmente che la pasticca si pone in una situazione intermedia tra il *bulk* ed il particolato. Le misure vengono effettuate ponendo la pasticca così preparata su di un tappo in Spectralon[®] e riducendo il fascio con una maschera comune ai due fasci in modo che il fascio non colpisca il bordo della pasticca e di conseguenza introduca un errore nel segnale misurato.

Per le tre successive tecniche viene utilizzato un porta campioni del diametro di 3,56 cm ed una profondità di 0,42 cm. Nella misura delle dimensioni del porta campioni si è utilizzato un calibro digitale che introduce un errore sistematico di $\pm 0,01$ cm. In realtà il diametro del porta campioni non ha alcuna importanza, essendo comunque superiore a quello della porta della sfera, importante è invece la profondità del porta campioni. Infatti se la profondità ottica del materiale è molto bassa il fascio può essere trasmesso dalla superficie del campione, arrivare al fondo del porta campioni, essere riflesso da questo e quindi, dopo essere stato trasmesso ancora una volta dal campione, introdurre un segnale spurio che potrebbe alterare le bande. Per questo motivo si è provveduto a verificare la profondità ottica dei campioni di volta in volta misurati, mentre per campioni a bassa profondità ottica si è provveduto alla costruzione di un porta campioni in Spectralon[®].

Nel pressamento si pressa manualmente il campione tramite un'apposita pressa a vite senza altri accorgimenti particolari, in modo da ottenere una superficie compatta con un comportamento non *bulk*. Nella lisciatura invece la polvere nel

² Per campione *bulk* si intende un campione compatto, non costituito da grani.

porta campioni viene semplicemente spianata, in modo che la radiazione trovi una superficie liscia. Sia per il pressamento che per la lisciatura si utilizza la stessa pressa a vite fornita nel corredo dello strumento. Nel caso della lisciatura si è provveduto a dare una leggera stretta fermandosi alla prima avvisaglia di resistenza da parte del campione. In Figura 4.7. è visibile sia il portacampioni che la pressa manuale.



Figura 4.7. Portacampioni e pressa manuale.

Infine nel *sowing* si “semina” la polvere nel porta campioni in modo del tutto casuale senza poi utilizzare altre tecniche di spianatura.

4.2.3. Scelta della tecnica di acquisizione.

Come si è visto nel Capitolo 3 le riflettanze che possono essere acquisite tramite lo spettrofotometro ed il software a disposizione sono quattro e hanno caratteristiche profondamente diverse e di conseguenza forniscono informazioni alternative. Da un confronto con i dati presenti in letteratura si è visto che la quasi totalità delle librerie e degli articoli trattano di riflettanza non corretta (%R). Si è quindi deciso di escludere le modalità FR, %RA e %RC descritte nel paragrafo 3.2..

Per ottenere una riflettanza non corretta si hanno due alternative: una procedura automatica, che consiste nel confronto di quattro fasci, ed una manuale, confronto tra due fasci.

Per prima cosa, per capire a fondo il funzionamento della tecnica di misura automatica, si è cercata la procedura eseguita dal software. In base alle diverse prove ed alla consultazione di vari manuali si è arrivati alla conclusione descritta di seguito. Il sistema richiede in primo luogo l'acquisizione di una linea di riferimento (*baseline*). Essa in realtà consiste di due curve (E_1^0 ed E_2^0) che non sono altro che le risposte dei rivelatori al fascio campione (E_1^0) e al fascio di riferimento (E_2^0). Queste curve sono, in via di principio identiche, provenendo dalla stessa sorgente ed essendo separate da un chopper (vedi paragrafo 3.1), ma a causa di depositi di polvere o leggeri disallineamenti sugli specchi successivi al chopper i due fasci potrebbero presentare delle differenze, anche sostanziali. Le curve E_1^0 ed E_2^0 sono del tutto analoghe a quella riportata in Figura 4.3. In fase di

acquisizione vengono rivelate ancora una volta due curve, una per il fascio campione (E_1) ed una per il fascio di riferimento (E_2), questa volta alla presenza del campione da analizzare. Lo spettro finale risulta essere dato dalla formula:

$$\%R = \frac{E_1}{E_1^0} \frac{E_2^0}{E_2} \quad (4.1).$$

Nella procedura a singolo fascio si sfrutta solo il primo rapporto della (4.1), con lo svantaggio di dover fare due acquisizioni e non una come nel caso precedente, essendo presente nel software una *routine* automatica.

Le differenze tra i due metodi vanno ben al di là del tempo effettivo di acquisizione e la necessità, nel secondo caso, di dover manipolare gli spettri. Nel metodo automatico si ottiene uno spettro che contiene lo spettro del campione dovuto solo alla prima riflessione da parte del materiale, infatti il fascio di riferimento entra in contatto con il materiale in esame solo nelle successive riflessioni. Di conseguenza la componente del fascio campione dovute a queste riflessioni secondarie viene sottratto. Nel metodo manuale ad un fascio si tiene conto anche delle riflessioni secondarie, in pratica si assume $E_2^0 = E_2$ nella (4.1).

Le riflessioni secondarie, oltre a delle perdite di energia marginali dovute all'assorbimento dello Spectralon[®] (vedi Figura 3.12), subiscono delle perdite di energia per successivi assorbimenti da parte del campione.

In Figura 4.8. sono riportati gli spettri ottenuti con i due metodi nel caso della palagonite.

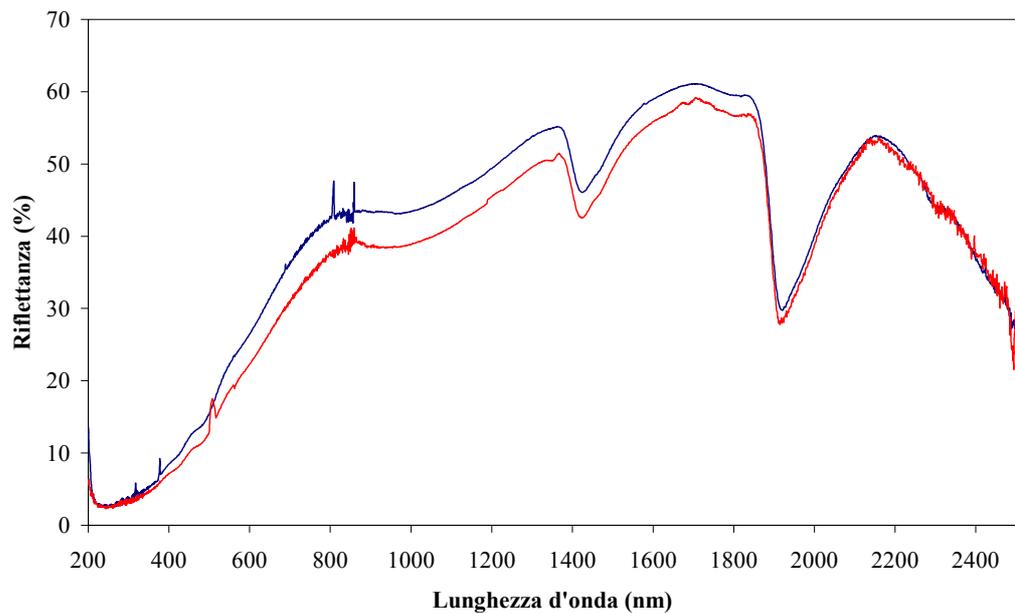


Figura 4.8. Confronto dei due metodi di acquisizione nel caso della Palagonite, la curva in indaco è il metodo automatico (%R) mentre la curva rossa è il metodo ad un fascio.

Come si può vedere dalla figura le due curve hanno la stessa struttura, si nota solo una diminuzione della riflettanza causata dagli assorbimenti successivi da parte del campione.

4.2.4. Calcite.

Al fine di verificare che le misure effettuate dallo strumento sono coerenti si sono effettuate delle misure su di un campione di spettro noto. Come campione si è utilizzata della calcite ($CaCO_3$) sottoposta semplicemente alla lisciatura effettuando la misura con una risoluzione spettrale di 1 nm.

Effettuando delle ricerche è stato possibile trovare degli spettri nell'intervallo tra 200 e 3000 nm presso la libreria dell'USGS (United States Geophysical

Survey) di tre diversi campioni di calcite (vedi Figura 4.10.) La sovrapposizione degli spettri è praticamente perfetta al disopra dei 2000 nm, dove sono presenti le bande vibrazionali del CO_3 , mentre si vedono comportamenti differenti specie nella zona del visibile.

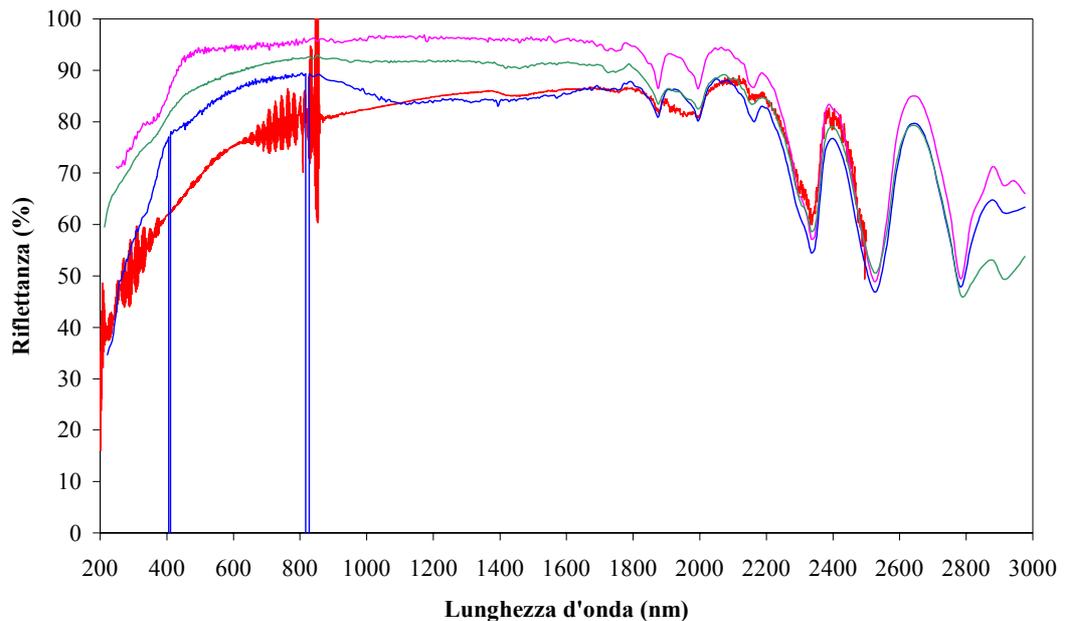


Figura 4.10. Spettri della calcite, la curva in rosso è stata ottenuta presso il laboratorio di Lecce (campionamento, in seguito C, 1 nm) mentre le altre provengono dalla libreria dell'USGS (blu e rossa con C di 5 nm, verde mare con C di 2 nm).

Tali differenze sono state imputate a due diversi fattori: il trattamento del campione, che come si vedrà in seguito, Capitolo 5, modifica fortemente il livello del continuo, la granatura dello stesso e l'effettiva composizione chimica. Infatti nei campioni, provenendo da rocce naturali, sono presenti impurezze anche dell'ordine del 30% e ciò, naturalmente, modifica lo spettro ottenuto. Per ciò che riguarda i primi due casi, cioè la granatura ed il trattamento premisura, la libreria dell'USGS non riporta tali informazioni nel caso di questo campione, mentre per

ciò che riguarda l'effettiva composizione chimica dei campioni non si è in grado presso il nostro laboratorio di effettuare delle misure attendibili poiché anche tale procedura è in fase di sperimentazione.

Il rumore presente intorno ai 300 nm e 750 nm è visibile in Figura 4.11.

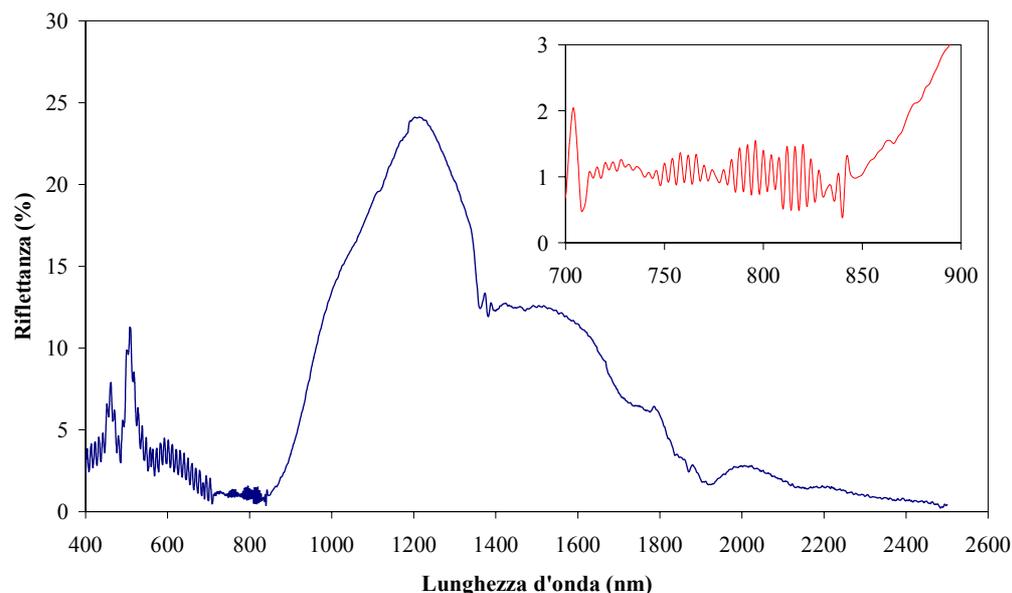


Figura 4.11. Rumore sinusoidale indotto dal difetto sullo strumento.

Sono state elaborate varie ipotesi sull'origine di tale rumore, tenendo conto anche del suo particolare aspetto sinusoidale, e sono state elaborate varie tecniche per attenuarlo che si sono rivelate vane. Solo in data 10 aprile 2001 è stato possibile per il tecnico della Perkin Elmer poter analizzare il problema in loco e scoprire così che il tutto è dovuto a delle infiltrazioni di luce al neon, le cui oscillazioni inducono nel fotomoltiplicatore, rivelatore molto sensibile, le oscillazioni da noi riscontrate. Purtroppo i tempi non hanno permesso una nuova acquisizione dei dati, ma poiché si è notato che tale rumore non cade in zone di interesse dei campioni presi in esame, si è deciso di non registrare altri spettri, in

quanto quelli già ottenuti sono perfettamente utilizzabili per gli scopi di questo lavoro di tesi.

4.2.5. Confronto tra le varie metodologie di trattamento.

Da un'analisi a posteriori dei vari processamenti e dei loro effetti sugli spettri si è giunti alla conclusione di utilizzare come processamento standard la lisciatura, essendo questa anche la più diffusa in letteratura, di conseguenza si è utilizzata questa come termine di paragone nell'analisi delle ripercussioni sugli spettri delle altre tecniche.

Per l'analisi del processamento di pressamento ho preso in esame gli spettri di due materiali: la calcite e la palagonite. In Figura 4.12. si possono vedere a confronto gli spettri della calcite pressata (curva indaco) e lisciata (curva rossa)

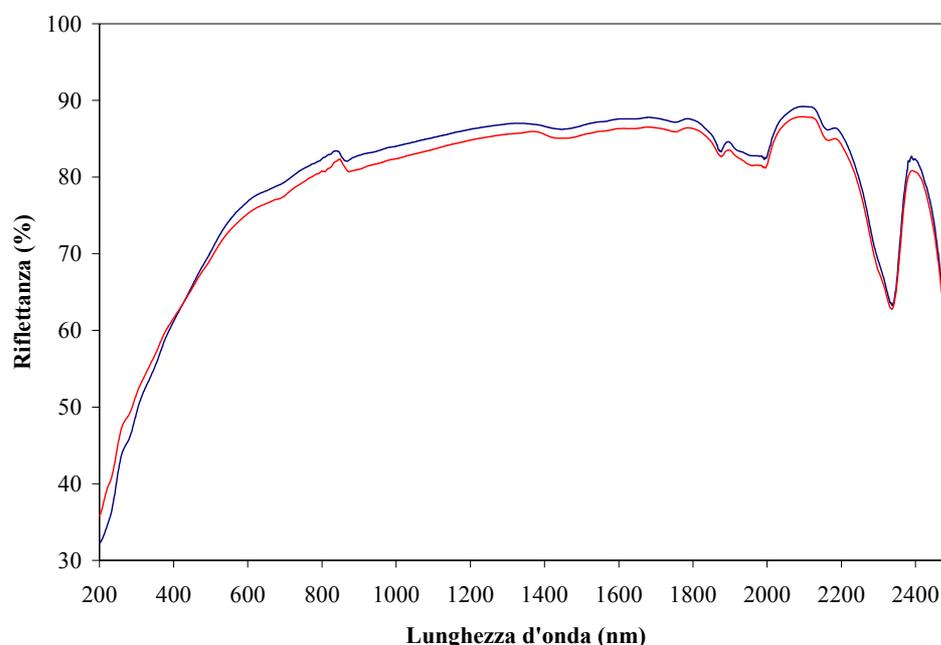


Figura 4.12. Confronto tra gli spettri della calcite pressata (curva indaco) e la calcite lisciata (curva rossa).

Si può notare immediatamente che lo spettro con il materiale lisciato ha un continuo più alto rispetto a quello pressato, ma tale differenza non supera il 2 %, e la profondità dei picchi non risente del diverso processamento.

In Figura 4.13. è fatto lo stesso paragone per la palagonite.

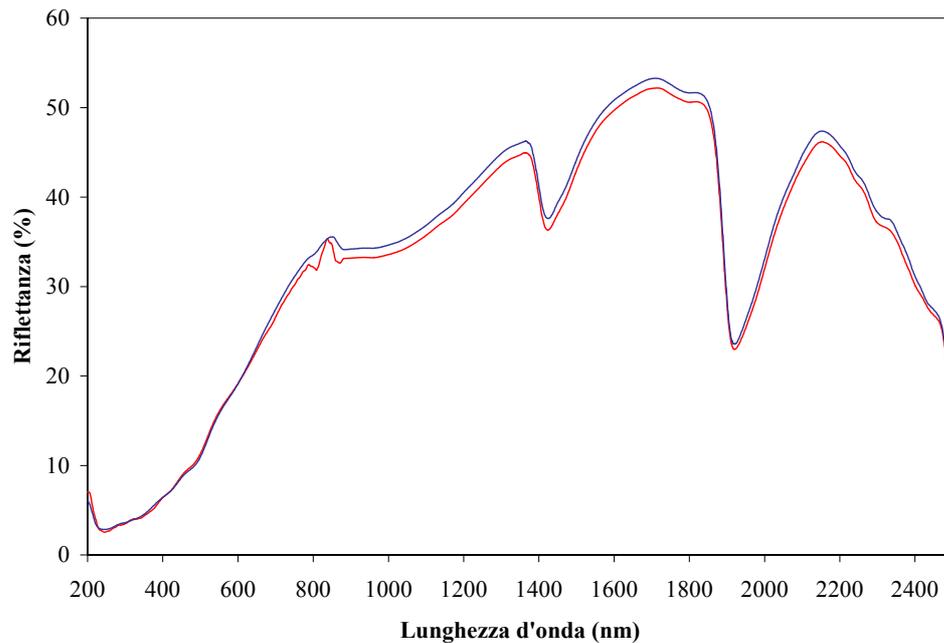


Figura 4.13. Confronto tra gli spettri della palagonite pressata (curva indaco) e della palagonite lisciata (curva rossa).

La prima cosa che attira l'attenzione nel confronto dei due spettri, è che ci si trova in una situazione diametralmente opposta rispetto a quella che abbiamo visto in precedenza, anche se la differenza tra queste due curve è molto inferiore, circa l'1 %.

Si vede così che l'utilizzo della pressatura rispetto alla lisciatura non porterebbe a nessuna differenza sostanziale a livello spettrale. Essendo però la lisciatura un processamento con tempi di preparazione minori rispetto alla pressatura la si preferisce, almeno per il range d'interesse.

Per ciò che riguarda il *sowing* quello che si osserva nella Figura 4.14. è che lo spettro non cambia, neanche il livello del continuo. Il motivo risulta chiaro anche intuitivamente, infatti è vero che il campione non offre al fascio una superficie piatta, ma è altresì vero che si stanno facendo delle misure di riflettanza emisferica e di conseguenza viene raccolta tutta l'energia riflessa, indipendentemente dall'angolazione. Differente è invece il caso in cui si eseguono misure di riflettanza speculare, vale a dire quando si misura l'energia riflessa ad 8° rispetto alla normale³. Essendo questo tipo di misure fortemente direzionale, il fatto che il campione abbia una superficie irregolare modifica fortemente la misura, non solo dal punto di vista numerico ma anche dal punto di vista della direzionalità. Poiché non si può escludere a priori di dover fare delle misure di riflettanza speculare e poiché si è deciso di utilizzare una procedura standard si è deciso di scartare questo processamento.

L'ultimo processamento da analizzare è quello dell'impasticcamento. Per le analisi che verranno riportate nel Capitolo 5 è stato necessario produrre polvere di olivina a diverse granature, poiché l'impasticcamento cancella alcuni effetti che si riscontrano negli spettri di materiale lisciato che ci forniscono informazioni sulla granatura, è importante analizzare materiali a diverse granature. Si è deciso di analizzare gli spettri di olivina impasticcata a due sole granature tra 50 e 200 μm e tra 50 e 20 μm . I risultati delle varie misure effettuate sono visibili in Figura 4.14. Come si vede l'altezza del continuo è fortemente influenzata da tale

³ Si chiama speculare l'energia riflessa ad 8° rispetto alla normale perché, nel nostro caso, il fascio incide sul campione con un angolo di 8° rispetto alla normale.

processamento, più nel visibile, meno nel NIR. La differenza tra le due curve oscilla tra il 10 % ed il 35 %.

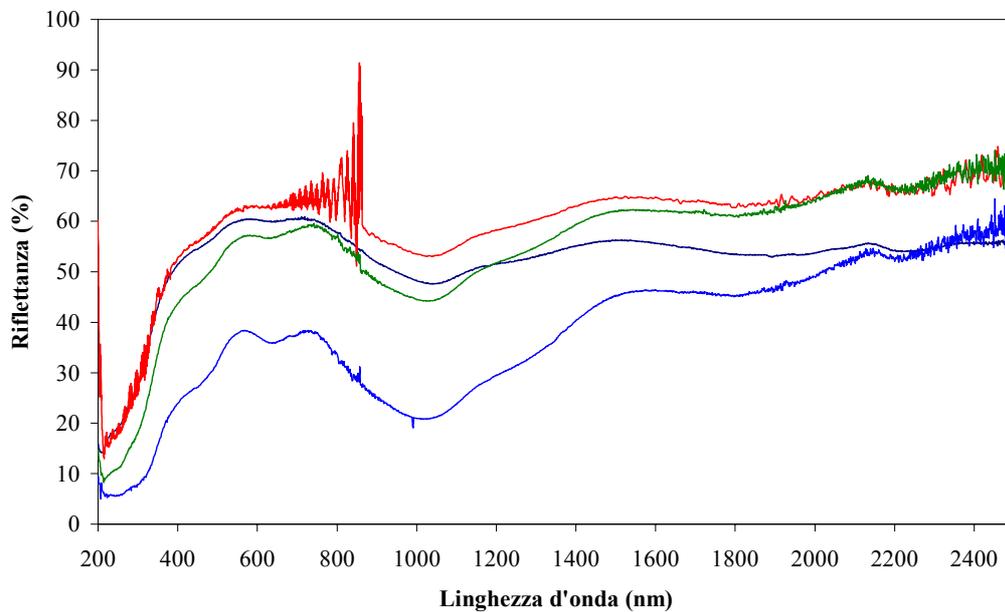


Figura 4.14. Confronto tra lo spettro dell'olivina impasticcata con granatura 50 - 200 µm (curva rossa) e 20 - 50 µm (curva indaco) con i rispettivi spettri del materiale liscio (rispettivamente curve blu e verde).

Si è deciso di scartare questo tipo di processamento per vari motivi. In primo luogo perché cancella informazioni che ci permettono di capire con una semplice osservazione del livello del continuo la granatura delle polveri⁴. In secondo luogo perché non è possibile processare con questa tecnica grani superiori a 200 µm, e questo è un forte limite dato che la granatura di 200 µm è al centro del range che in questo momento si riesce ad ottenere nel nostro laboratorio. Inoltre gli spettri di granature grosse, circa 425 µm ci permettono di creare un ponte tra il

⁴ Nel prossimo capitolo si vedrà che oltre al livello del continuo esiste un altro metodo per determinare la granatura della polvere di olivina, confrontando l'altezza dei picchi a 560 nm e a 730 nm.

comportamento di tipo bulk e quello di tipo particolato. Un ultimo dato a sfavore di questa tecnica è che la pasticca ottenuta ha pochissima coesione. Infatti la polvere di olivina e di tutte le altre rocce non si compattano che ad altissime pressioni non facilmente raggiungibili in laboratorio. Questa altissima sfaldabilità ha portato spesso, durante la fase d'acquisizione dei dati, a dover ripetere la produzione della pasticca in quanto essa si sfaldava al minimo contatto. Proprio la non praticità del campione e l'eccessiva attenzione necessaria durante il trasferimento del campione dal piano di produzione al piano d'analisi ha fatto sì che questa tecnica venisse scartata definitivamente, anche visto lo scopo del mio lavoro di tesi.