Progetto SIMPAS

Sistemi Innovativi di Misura per la Protezione dell'Ambiente e della Salute

Obiettivo Operativo 3

Realizzazione di un laboratorio "fisico-spettroscopico"

Rapporto Finale

Partner coinvolti: CNR-INO, SIT

Sommario

Introduzione **4**

1 Le regioni dello spettro elettromagnetico interessate **4**

1.1 H_2S *4*

1.2 Diossine *5*

2 Le sorgenti da impiegare **7**

2.1 Diodi DFB nel vicino IR *7*

2.2 Laser a cascata quantica (QCL) *7*

2.2.1 DFB singoli 7

2.2.2 Matrici di DFB 7

2.2.3 QCL a banda larga 8

2.3 OPO *9*

3 Elettronica **10**

3.1 Sistemi di acquisizione dati *10*

3.1.1 Picotech Mod. Picoscope 4227 11

3.1.2 TiePie Handyscope HS3-25 11

3.2 Sistemi di gestione strumenti e processamento dati *11*

3.2.1 Fit-PC2i 12

3.2.2 ARM 12

4 Sistemi di campionamento **13**

4.1.1 H_2S 13

4.1.2 Diossine 14

5 Le tecniche previste e gli apparati da realizzare **15**

5.1 Test dei laser QCL *15*

5.2 Constant Intensity Direct Absorption Spectroscopy (CIDAS) *16*

5.3 Cavity ring down *17*

5.4 DOAS *18*

5.4.1 DOAS con matrice di diodi 19

5.4.2 DOAS con laser a banda larga 20

5.5 Tecniche derivative *22*

5.6 Sensori in fibra ottica ad onda evanescente *22*

6 Risultati attesi **24**

6.1 Misura delle Diossine *24*

6.1.1 Soglia minima rivelabile 24

6.1.2 Discriminazione 24

6.1.3 Automazione 25

6.2 Misura dell'H_2S *25*

7 Apparati realizzati **26**

7.1 Acquisizione *26*

7.2 CIDAS *27*

7.3 Cavity Ring Down ... *28*
7.3.1 1576 nm ... 29
7.3.2 2640 nm ... 30
7.3.3 Caratteristiche comuni alle due lunghezze d'onda ... 30
7.4 DOAS ... *32*
7.4.1 Laser a matrice di diodi ... 32
7.4.2 Laser a banda larga ... 34
7.5 THz ... *36*
7.6 OPO ... *37*
7.7 Rivelazione di diossine e PCB mediante sensori plasmonici in fibra ottica ... *39*
8 Conclusioni ... **40**
9 Bibliografia ... **41**

Introduzione

Questo rapporto descrive la realizzazione del laboratorio fisico-spettroscopico del Progetto SIMPAS. A partire da quanto esposto nell'analisi di cui all'Obiettivo Operativo 1, verranno illustrati tutti i passi decisionali ed operativi relativi alla scelta ed all'allestimento della strumentazione.
Il laboratorio fisico-spettroscopico, oltre ad essere un passo obbligatorio verso l'obiettivo di sviluppare tecniche diagnostiche, è esso stesso uno degli obiettivi del Progetto. L'acquisizione di nuove competenze toscane, e la disponibilità futura di dette competenze e della strumentazione ad essa connessa, sono tra i punti qualificanti del progetto.
Verranno identificate prima di tutto le regioni dello spettro elettromagnetico coinvolte nelle due misure, quindi le sorgenti e le tecniche utilizzabili, per finire con gli apparati realizzati.

1 Le regioni dello spettro elettromagnetico interessate

Ciascuno dei due bersagli dell'attività ha assorbimenti, come evidenziato nel rapporto dell'O.O. 1, in precise regioni dello spettro elettromagnetico. Per organicità della trattazione, e per seguire meglio i processi logico-decisionali che hanno portato alle varie scelte, gli assorbimenti dell'H_2S e delle diossine verranno trattati separatamente.

1.1 H_2S

L'acido solfidrico presenta assorbimenti (Figura 1-1 e Figura 1-2) nella regione delle telecomunicazioni ($\lambda \sim 1.5$ μm), intorno a 1.92, 2.78, 3.7, 8.0 μm e oltre 30 μm.

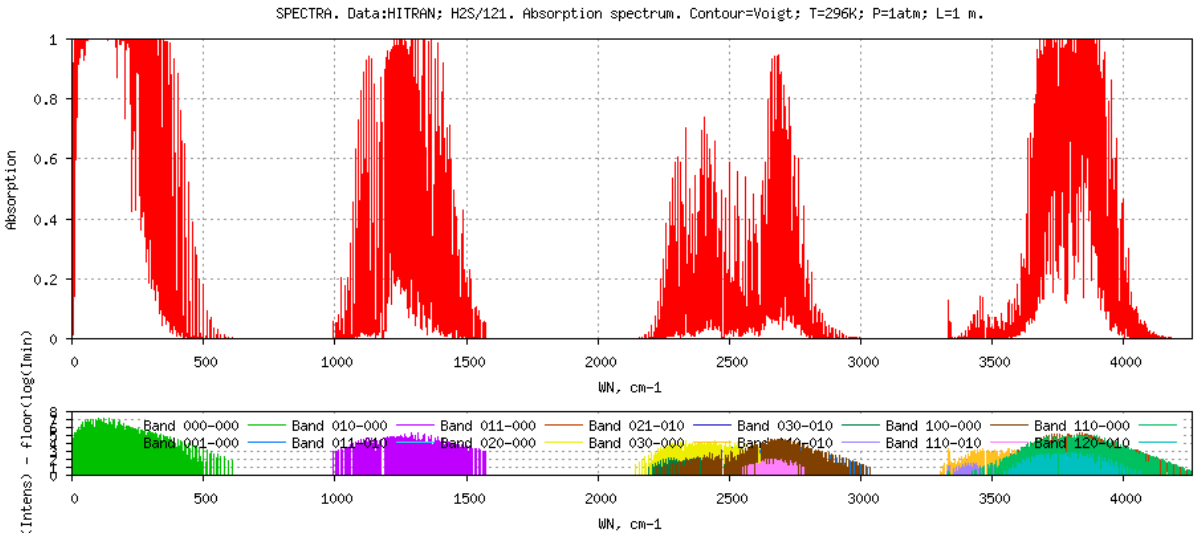


Figura 1-1: Assorbimento delle righe dell'H_2S tra 0 e 4250 cm^{-1}

A parte la prima e l'ultima delle regioni citate, in tutte le altre ci sono interferenze sugli assorbimenti, dovute principalmente all'acqua. Non è un caso che la strumentazione esistente di tipo ottico, venga utilizzata per il monitoraggio della qualità del metano che esce dai pozzi di estrazione, che non contiene acqua.
Un altro aspetto da tenere presente è la disponibilità di sorgenti laser con caratteristiche opportune. Per coprire tutte le aree di interesse occorrono diodi tradizionali, oscillatori parametrici, sorgenti a differenza di frequenza, diodi a cascata quantica nel medio e lontano infrarosso. Tuttavia, alcune di queste sorgenti sono di utilizzo pratico, mentre alcune richiedono ancora attrezzature e materiali di consumo, che le rendono adatte a studi propedeutici, ma non (ancora) ad applicazioni in campo.

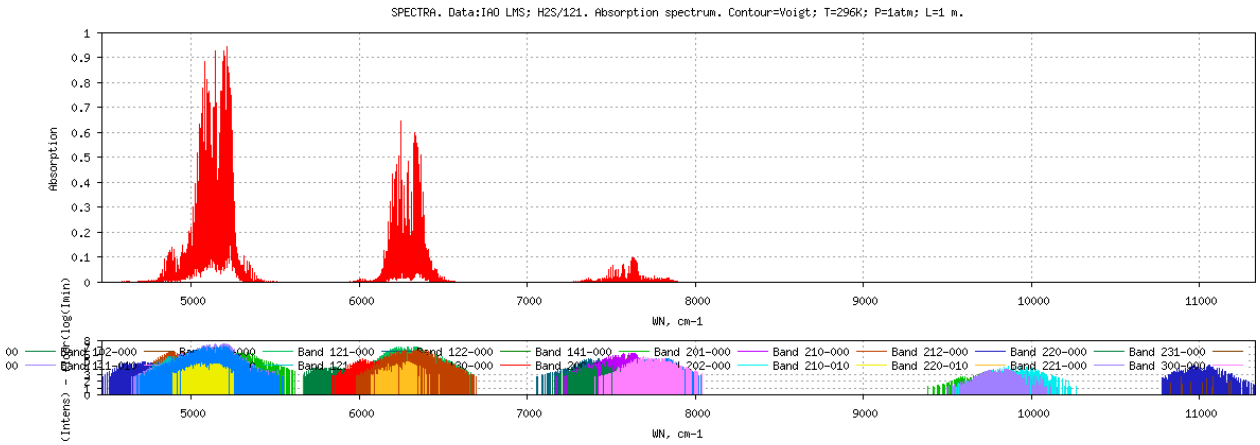


Figura 1-2: Assorbimento delle righe dell'H_2S tra 4470 e 11330 cm^{-1}

1.2 Diossine

Per quanto riguarda le diossine, ci sono due zone di interesse, una intorno a 1300 cm^{-1}, ed una intorno a 1460 cm^{-1}. La differenza tra le due zone è esplicitata nella Figura 1-3, che riprende la Fig. 5-4 del rapporto sull'O.O. 1. I picchi intorno a 1300 cm^{-1} si spostano lentamente verso frequenze maggiori, mantenendo un profilo simile. Gli assorbimenti intorno a 1450 cm^{-1}, pur essendo più intensi, presentano picchi di diverso numero, di varia forma, posizione e rapporto di intensità.
Quindi, volendo misurare il contenuto totale di diossine del campione, è conveniente lavorare a 1300 cm^{-1}, mentre altre regioni possono essere utilizzate per discriminare il tipo, o i tipi, di diossina presenti.

Gli algoritmi per l'analisi del segnale saranno necessariamente diversi.
Per entrambe le regioni spettrali, invece, è fondamentale notare che la larghezza in frequenza degli assorbimenti è maggiore o uguale a 20 cm^{-1}. Nessun laser DFB singolo è in grado di misurare un simile spettro. Le sorgenti da utilizzare saranno necessariamente a banda larga, quindi o matrici di diodi DFB a cascata quantica (vedi Par. 2.2.2), o diodi a cascata quantica singoli a banda larga (vedi Par. 2.2.3).

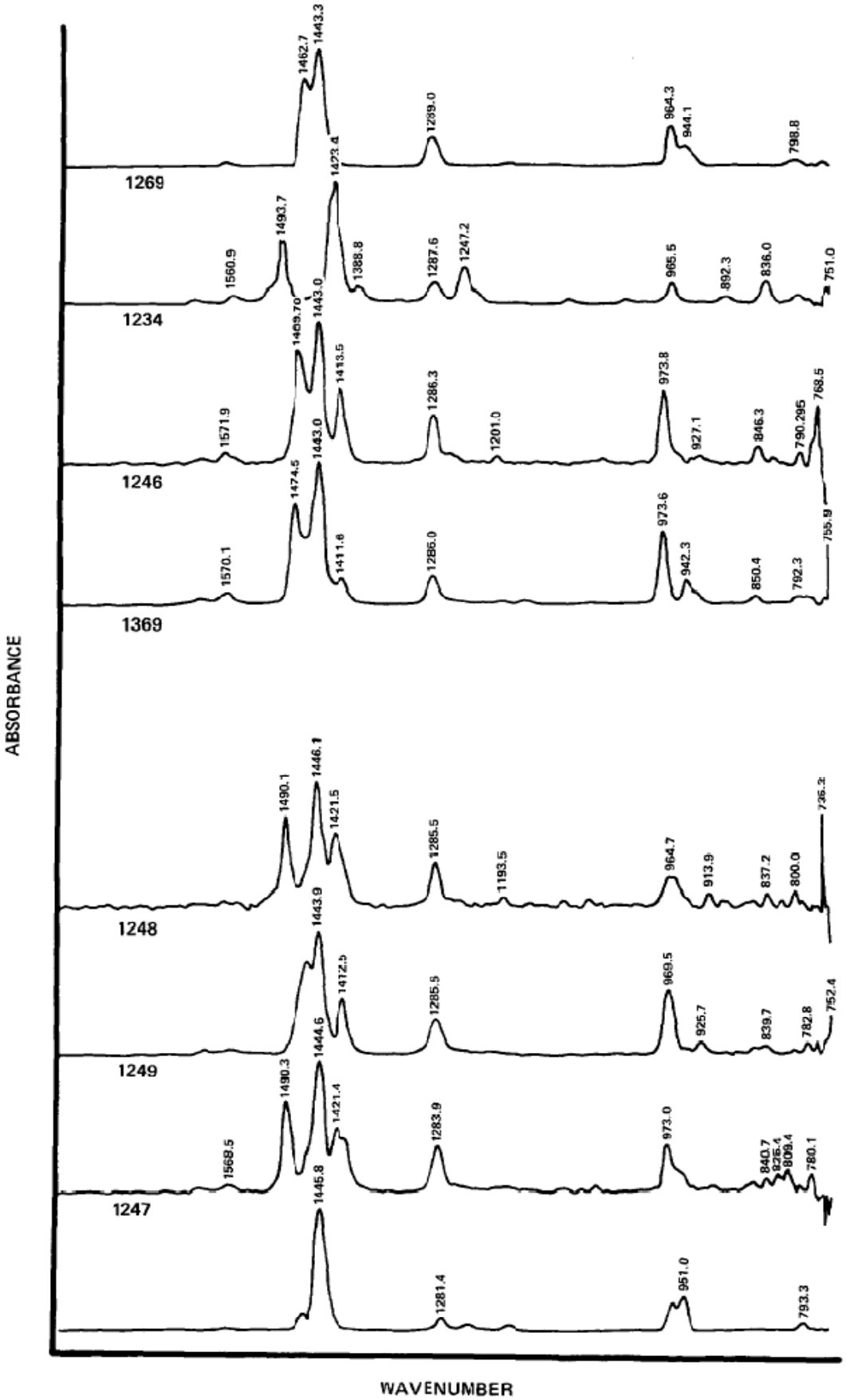


Figura 1-3: Spettri di assorbimento di alcuni tipi di diossina.

2 Le sorgenti da impiegare

In questo capitolo verranno descritti i punti salienti delle sorgenti da utilizzare negli apparati sperimentali, insieme con modalità d'uso, procedure d'acquisto ed altri utili dettagli.

2.1 Diodi DFB nel vicino IR

Nel vicino IR l'H_2S ha due bande di assorbimento, intorno a 6300 e a 3800 cm^{-1}, corrispondenti a 1576 e 2640 nm circa. In queste regioni sono disponibili diodi a temperatura ambiente basati su mezzi attivi di tipo InAsAsP/InP e AlGaInAs/InP, in configurazione DFB o VCSEL. I laser DFB hanno potenza ed accordabilità di circa 5 mW e 5 nm a 1580 nm, e 2 mW e 2.5÷3 nm a 2640 nm.
Storicamente, i laser intorno a 1575 nm sono una diretta discendenza dei laser per telecomunicazioni, mentre quelli a lunghezza d'onda maggiore sono stati sviluppati espressamente per applicazioni spettroscopiche.

2.2 Laser a cascata quantica (QCL)

Per le attività del Progetto, viene richiesto di misurare profili di assorbimento sia di molecole leggere (H_2S o SO_2), sia di molecole pesanti (diossine e furani). I laser QCL possono soddisfare entrambe le richieste. I laser DFB singoli sono adatti alle sole misure di transizioni "strette" (~ 0.1 cm^{-1}), mentre le matrici di DFB, o i laser singoli a banda larga possono trovare impiego in entrambe le applicazioni. È importante notare però che, nel caso di funzionamento impulsato, la larghezza della sorgente deve essere comunque compatibile con quella della transizione stretta. Nel seguito verranno esaminati i vari tipi di QCL, ed in particolare quelli di cui i laboratori hanno deciso di dotarsi, e le ragioni delle scelte.

2.2.1 DFB singoli

Questi laser hanno il mezzo attivo cresciuto su un reticolo longitudinale, che seleziona la lunghezza d'onda in funzione della temepratura locale. Tipicamente hanno una accordabilità limitata a 15 cm^{-1}, il che li rende utili per la rivelazione di assorbimenti isolati, non di transizioni larghe, come quelle delle diossine. D'altra parte, per le transizioni isolate esibiscono caratteristiche notevoli: in emissione CW, purezza spettrale accoppiata ad alta potenza (meno di 10 MHz e fino a 100 mW, tipicamente); alta potenza con larghezza di emissione crescente per l'emissione impulsata (300 MHz, e centinaia di mW).
Al momento non è previsto l'acquisto di questo tipo di laser. Infatti, per la rivelazione dell'H_2S sono già in programma tecniche nel vicino IR, o altre sorgenti nel medio IR (QCL a banda larga [2.2.3], OPO [2.3]. Ciò vale sia per la rivelazione dell'H_2S direttamente, sia per la rivelazione dell'SO_2 come prodotto dell'ossidazione dell'acido solfidrico.

2.2.2 Matrici di DFB

Queste sorgenti sono state ideate e sviluppate recentemente nel laboratorio del Prof. F. Capasso ad Harvard (1), (2).
Consistono di un insieme di sorgenti (tipicamente 32), impulsate, tutte alla stessa temperatura, alimentate una alla volta. Ciascuno dei laser ha 3-4 cm^{-1} di accordabilità, e c'è una leggera sovrapposizione tra gli intervalli di emissione di due laser consecutivi. Per variare la frequenza del singolo laser occorre o cambiare la temperatura, mantenendo costanti gli impulsi di corrente, oppure mantenere la temperatura costante, e sovrapporre alla corrente di impulso una rampa di corrente sottosoglia. Questa seconda modalità è più veloce di vari ordini di grandezza. La scansione su ampi intervalli viene quindi realizzata facendo la scansione in successione delle singole sorgenti. Perché

lo spettro ottenuto sia linearizzato occorre una calibrazione per ciascun laser, per esempio con un monocromatore. Dopo di che, in condizioni di utilizzo, occorre affidarsi alla stabilità nel tempo delle caratteristiche di emissione.
Queste sorgenti, all'inizio del Progetto, non erano disponibili commercialmente. Per poterle utilizzare nel progetto era stata instaurata una collaborazione con il gruppo del Prof. Capasso, nell'ambito della quale personale INO e LENS si era recato ad Harvard per discutere le problematiche della realizzazione e del trasferimento dei laser e dell'elettronica di controllo. Pochi giorni fa è divenuta operativa una Ditta, la EOS Photonics, spin-off dell'Università di Harvard, alla quale ci stiamo rivolgendo per la fornitura di una matrice di diodi, continui o impulsati, intorno a 1460 cm^{-1}.

2.2.3 QCL a banda larga

Come già indicato nel Par. 1.2, è necessario un intervallo di accordabilità di almeno 60 cm^{-1}, centrato intorno al gruppo di transizioni visibile nella Figura 1-3. Sul mercato sono presenti alcune ditte che producono mezzi attivi, o sistemi completi, alcuni dei quali hanno l'accordabilità richiesta. È stata quindi espletata una gara per la fornitura di un sistema completo, composto da laser, alimentatore/stabilizzatore di temperatura, e rivelatore. La prima regione di interesse scelta è stata quella intorno a 1290 cm^{-1}, sulla base delle considerazioni di cui al Par. 1.2, riservandosi un ulteriore acquisto di un sistema centrato intorno a 1440 cm^{-1} per il prossimo futuro. Una considerazione importante riguardo a quest'ultimo aspetto è che tutti i prodotti di questo tipo sono entrati in commercio recentemente, mentre ci sono delle possibilità di instaurare collaborazioni scientifiche per l'utilizzo di dispositivi ancora più recenti, disponibili solo nell'ambito delle istituzioni di ricerca internazionali, così come per le matrici di cui al Par. 2.2.2.
La gara ci ha portato a scegliere un sistema prodotto dalla Daylight Solutions Inc., Ditta californiana rappresentata in Italia dalla Crisel Instruments S.r.l., con le seguenti caratteristiche:

- Laser CW-PLS ECqcL™, con intervallo di emissione centrato a 1290 cm^{-1}, ampio almeno 70 cm^{-1} (Figura 2-1). La larghezza di emissione è < 100 MHz in modo continuo (il dato corrisponde al limite di risoluzione dello strumento usato per la lettura, la larghezza effettiva è inferiore), mentre in modo impulsato aumenta fino a circa 1 cm^{-1}, a causa del'emissione multimodo. Il fascio, TEM00, di dimensione minima 2.5 mm circa, ha una divergenza massima di 5 mrad, ed è polarizzato linearmente. La massima potenza media è 70 mW, la stabilità in potenza è migliore del 5%.
  Il driver, ed il sistema di movimentazione del reticolo (Figura 2-2), consentono una scansione dell'intero intervallo di accordabilità in meno di 1 secondo. Il sistema ha una calibrazione assoluta con accuratezza ± 1.5 cm^{-1}. Nel caso della misura di diossine, questo dato è sufficiente ad evitare l'utilizzo di dispositivi per il controllo della lunghezza d'onda emessa, mentre nel caso dell'H_2S (o dell'SO_2), è necessario verificare ulteriormente (per esempio con celle di assorbimento piene di gas con assorbimenti noti) la frequenza esatta. Rispetto alle matrici di diodi, in questo caso la stabilità in frequenza è legata alla stabilità meccanica del montaggio, invece che alle caratteristiche del mezzo attivo. La crescita di difetti reticolari nel mezzo può portare a degradazione delle caratteristiche di potenza, ma la frequenza rimane sempre legata alla meccanica. Il driver può essere interfacciato direttamente al computer che gestisce la misura.
- Rivelatore MCT (Mercurio Cadmio Tellurio) fotoconduttivo, area attiva 1 mm^2, campo di vista 78°, raffreddato con un elemento Peltier a due stadi (temperatura effettiva 245 °K), risposta spettrale 4-12 μm, **D*:** >$2.5 \cdot 10^9$ $cm \cdot Hz^{½}/W$, responsività > 2500 V/W, tempo di salita < 3 ns. Richiede una alimentazione a +5 e a +15 V (per il raffreddatore e per il preamplificatore), per un totale di circa 3 W.

Nel caso di emissione continua, è necessario un chiller (frigorifero) per mantenere stabile la temperatura del laser. Date le caratteristiche di emissione, questa sorgente può essere utilizzata per misure sull'SO_2, qualora questa molecola venga utilizzata per la rivelazione dell'H_2S.



Figura 2-1: Intervallo massimo di accordabilità del laser

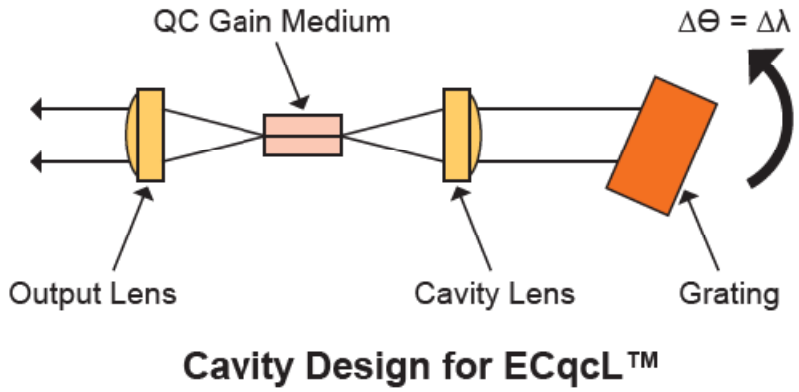


Figura 2-2: Schema della cavità del laser (fonte Daylight Solutions Inc.)

2.3 OPO

L'OPO, Optical Parametric Oscillator, è una sorgente basata sulla conversione di frequenza da parte di mezzi ottici non lineari. La somma delle frequenze di uscita è uguale alla frequenza di ingresso, secondo la formula:

2-1 $$\nu_{input} = \nu_s + \nu_i$$

in cui i pedici "s" ed "i" si riferiscono alle parole "signal" e "idler", che storicamente definiscono la frequenza maggiore e quella minore. Gli OPO sono costituiti, in estrema sintesi, da una cavità risonante e da un cristallo non lineare.

Per accordare la sorgente è possibile sia cambiare la frequenza di ingresso, sia le condizioni di *phase-matching* del cristallo, il quale può essere scaldato e/o ruotato. Alle volte il cristallo subisce il *periodical poling*, ovvero la creazione di strati alternati, grazie all'applicazione di un campo elettrico, che inverte periodicamente i domini ferroelettrici, o altre tecniche. In questo modo viene realizzato un *quasi phase-matching*.

3 Elettronica

Verranno esaminati in questo capitolo due aspetti dell'elettronica, comuni a tutti gli apparati, ovvero il sistema di acquisizione dati ed il sistema di gestione della misura.

3.1 Sistemi di acquisizione dati

Qualunque sia la tecnica utilizzata per la misura dei vari inquinanti, è necessario acquisire i segnali e trasferirli ad una unità di processamento. I dispositivi per effettuare questo passaggio possono essere sia reperiti sul mercato che realizzati in proprio. Tuttavia, a meno di necessità particolari, dati i tempi del progetto è conveniente utilizzare strumentazione commerciale. I requisiti richiesti sono:

- Frequenza di campionamento compatibile con i tempi della misura. Per le misure del Progetto la gamma di tempi caratteristici è molto ampia. Nella misura delle diossine, utilizzando un amplificatore lock-in o un boxcar, una frequenza di campionamento di 1 kHz può essere ragionevole. Volendo invece acquisire i singoli impulsi del laser, o volendo fare parecchie migliaia di scansioni in frequenza al secondo, occorrono decine di MHz.
- Fondo scala di campionamento compatibile con la catena dell'elettronica a monte. Questo è il parametro meno critico, dato che è relativamente facile realizzare un adattatore per il segnale, in particolare se occorre ridurne l'ampiezza.
- Risoluzione sufficiente a discriminare la più piccola variazione di segnale attesa. Supponiamo di misurare un assorbimento diretto. Questo vuol dire che, a fronte di un livello di segnale indisturbato, in caso di assorbimento la potenza sul rivelatore cala, ad esempio, di una parte su 1.000. Con un ADC a 12 bit il campo di misura viene diviso in 4096 segmenti, quindi quell'assorbimento corrisponderà a 4 punti di digitalizzazione. Aggiungendo al sistema un un circuito analogico relativamente semplice, e mediando su un numero sufficiente di segnali, è possibile avere una risoluzione al di sotto di un punto di digitalizzatore. Con 12 bit, comunque, una risoluzione di una parte su 10.000 è sicuramente un limite insuperabile. Con ADC a 16 bit il punto di digitalizzatore corrisponde a una parte su 65.536. Anche in questo caso sarebbe teoricamente possibile scendere al di sotto, ma di fatto ciò risulta estrememente difficile, perché a questo livello di risoluzione anche rumori piccolissimi (es. l'effetto antenna di alcuni elementi o piste dei circuiti) corrispondono già ad alcuni punti di ADC.

Bisogna anche tenere conto della disponibilità pratica di combinazioni frequenza-risoluzione. Ad esempio, una scheda audio di un impianto HiFi (o anche di un computer) ha due ADC a 16 bit, ma 44 kHz, che per molte delle nostre applicazioni non sono sufficienti. I normali oscilloscopi, invece, hanno velocità anche molto grandi (~ centinaia di MHz), ma risoluzioni di 8 bit. La nostra ricerca si è orientata su dispositivi di piccole dimensioni, interfacciabili tramite connessione USB, con risoluzione 12 bit o più e frequenza di campionamento 1 MHz o più.

Quanto al processamento dei dati, sarebbe estremamente vantaggioso se il digitalizzatore potesse mediare su un numero prefissato di segnali, e trasferire all'unità di controllo il solo segnale risultante. Questo porterebbe a delocalizzare l'attività di processamento ed a ridurre fortemente la quantità di dati scambiati tra le varie unità. Di fatto, l'unità principale di processamento potrebbe dedicare la propria CPU alla sola elaborazione dei dati. Questa funzionalità richiede una speciale architettura, e sono stati trovati solo due dispositivi commerciali a basso costo che ne dispongono. Il primo è un digitalizzatore della Licel GmbH (Berlino, D), già in uso su uno strumento aviotrasportato realizzato dal Gruppo di Ottica Aerospaziale dell'INO, che ha un costo di 6.000 euro, ma una frequenza massima di campionamento di 5 MHz. Il secondo è l'Handyscope, descritto al Par. 3.1.2.

Questi dispositivi comprendono talvolta un generatore di segnali, sia standard (es. sinusoide, onda quadra e triangolare, ecc.), sia generati dall'utente. Per le nostre applicazioni questa opzione è molto comoda, in quanto per pilotare le rampe di corrente dei laser occorre un segnale di profilo

particolare. Avere un unico oggetto che si occupa di tutte le forme d'onda, sia in ingresso che in uscita, risparmia spazio, costi, tempo di sviluppo di elettronica e software.
Sono stati selezionati ed acquistati due tipi di campionatori, di due marche diverse: Picotech e TiePie.

3.1.1 Picotech Mod. Picoscope 4227

Questo digitalizzatore portatile, delle dimensioni di 20·14·3.5 cm^3, ha due canali in ingresso, più un canale per il trigger, più un generatore di forma d'onda. La velocità di acquisizione con un solo canale è 250 MS/s, con banda passante di 100 MHz. La risoluzione in ingresso è 12 bit. Una funzione del dispositivo permette di passare a 16 bit, grazie a delle medie punto per punto. Ciò vuol dire che 16 letture consecutive vengono mediate in un solo valore. Ovviamente, ciò è ammissibile solo per segnali sufficientemente lenti. In uscita, la risoluzione è ancora 12 bit, ma la banda passante è 100 kHz. Il generatore di forme d'onda e l'acquisizione sono temporalmente indipendenti, il che dovrebbe evitare la generazione di segnali spuri dovuti a battimenti. Le forme d'onda possono essere o immagazzinate temporaneamente a bordo, e poi scaricate a tempi prefissati, o trasferite immediatamente all'unità di controllo con un flusso continuo. Per valutare questo flusso, consideriamo 1000 forme d'onda al secondo, ciascuna composta da 1000 punti, ognuno di due byte, per un totale di 2 MB/s. La velocità di trasferimento di una interfaccia USB 2.0 è al massimo 60 MB/s (tipicamente 20 MB/s), quindi compatibile con questo volume di dati scambiati. Ovviamente, l'operazione di somma viene realizzata immediatamente all'ingresso dell'unità di controllo.
Questo campionatore viene fornito sia con software e librerie sotto Windows, sia con le librerie per Linux.

3.1.2 TiePie Handyscope HS3-25

Questo digitalizzatore, di dimensioni 17·14·2.5 cm^3, ha due canali di ingresso ed uno in uscita, corrispondente al generatore di segnali. Il trigger è uno dei segnali in ingresso, a meno che non venga usato il generatore interno di segnali, il che lascia liberi entrambi i canali per l'acquisizione. La velocità di campionamento è 25 MHz su un solo canale, la risoluzione 12 bit. Anche in questo caso è possibile un aumento della risoluzione con delle medie, che ovviamente rallentano la frequenza effettiva di campionamento. Il generatore di forme d'onda ha una risoluzione di 14 bit, ed una banda passante di 2 MHz. Come il precedente, anche questo campionatore consente il trasferimento continuo dei dati all'unità di controllo. Non sono invece disponibili drivers per Linux. Il costo è circa 200 € (+ IVA) inferiore a quello del Picoscope 4227.

3.2 Sistemi di gestione strumenti e processamento dati

In linea di principio un qualunque computer può essere utilizzato per gestire gli esperimenti. Tutta la componentistica utilizzate nelle misure (alimentatori/stabilizzatori dei laser, digitalizzatori, amplificatori lock-in, eccetera), sono interfacciabili, tipicamente via USB, talvolta via ethernet o RS-232. Di fatto, esistono convertitori USB/ethernet e USB/RS-232, così che un numero sufficiente di porte USB consente la gestione di tutto.
In pratica, però, un computer da tavolo o un portatile hanno una serie di funzionalità (es. monitor, masterizzatore, porta a infrarossi, interfaccia 1394, ecc.), che non occorrono per le misure. Vediamo quindi di elencare le caratteristiche irrinunciabili:

- CPU
- Supporto di memoria (esempio hard disk, ma potrebbe essere anche un disco flash)
- Porte USB (almeno 2)
- Uscita per un display (può trattarsi anche di una sola riga di caratteri)

Per i sistemi a più basso livello, non occorre altro. Questi sistemi vengono programmati inserendo un programma precompilato, e svolgono le sole operazioni indicate nel programma.
Utilizzando un computer di tipo "embedded", occorre ovviamente una uscita video standard. Il mouse e la tastiera, ancora una volta, possono essere connessi tramite USB.
Una ricerca di mercato ci ha portato a selezionare e testare due dispositivi: Fit-Pc2 della israeliana CompuLab, e una scheda basata su un processore con architettura ARM, la Artila Matrix 504.

3.2.1 Fit-PC2i

Questo processore comprende una CPU Intel da 1.6 GHz, due porte ethernet più la connessione wireless, 4 porte USB, una porta RS-232, uscita video, scheda audio con ingresso per microfono ed uscita per cuffie, lettore di schede mini SD, vano per hard disk del tipo da portatili. Le dimensioni sono $10.1 \cdot 11.5 \cdot 2.7$ cm^3, il consumo massimo della sola CPU (senza hard disk, ad esempio), è 8 W a 12 VDC. La
Figura 3-1 mostra le due facce connettorizzate a grandezza naturale. È possibile installare un qualsiasi sistema operativo, e lavorare in programmazione come con un normale computer. Nel funzionamento di routine, è sufficiente dare tensione per accendere il processore, senza tastiera, mouse o video. Il costo è di € 319, più l'hard disk (del tipo per portatile, 2.5").

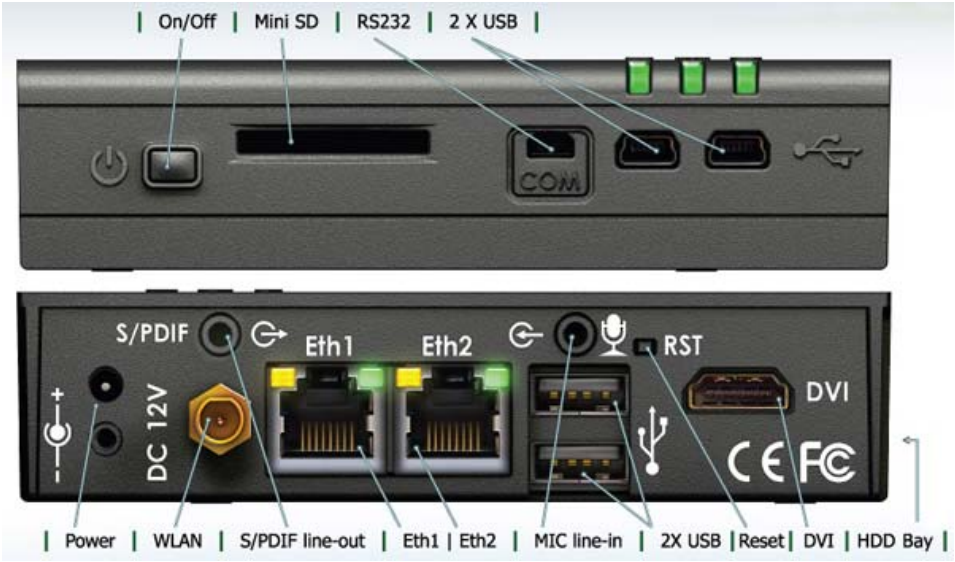


Figura 3-1: foto delle facce connettorizzate del Fit-PC2i

3.2.2 ARM

Questo processore comprende una CPU ATMEL a 400 MHz, una porta ethernet, due porte USB, quattro porte RS-232/422/485. Può ospitare schede di memoria SDRAM fino a 64 MB, o Flash fino a 128 MB. È compatibile con il S.O. Linux. È caratterizzata da un consumo molto basso (< 4 W).
Il costo è di circa € 226 + IVA, più il costo di una chiave USB che fa da memoria di massa.



Figura 3-2: Foto della scheda Artila Matrix 504

4 Sistemi di campionamento

La preparazione dei campioni non è argomento di questo Obiettivo Operativo. Tuttavia, questa operazione può avere effetti importanti anche sulle tecniche di misura da adottare. Per questo tratteremo brevemente anche questo aspetto delle misure.

4.1.1 H_2S

I fluidi geotermici che alimentano le centrali (ed in minor misura l'aria in prossimità delle stesse) possiedono una composizione estremamente variegata, in quanto sono presenti:

- una forte quantitativo di acqua in stato di vapore,
- gas che presentano forti caratteristiche corrosive e/o passivanti,
- metalli in fase di vapore e/o areosol come il mercurio, presente soprattutto nei fluidi geotermici delle zone amiatine, ben noto per la sua capacità di produrre amalgami che causano la dissoluzione anche dei metalli nobili come ad esempio l'oro.

Per tale motivo è necessario adottare, sin dalla fase del campionamento, degli appositi dispostivi di abbattimento affinchè la matrice presente all'interno di un portacampione (ad esempio una fiala in Pirex), o da inviare direttamente negli strumenti, sia esente da materia corposculare e soprattutto da acqua.

Il dispositivo più diffuso, grazie soprattutto alla sua semplicità costruttiva e da un prezzo ridotto è un tubo di qualsiasi forma (lineare o a ferro di cavallo) realizzato in materiale inerte, come vetro o teflon, da riempire con del perclorato di magnesio (Figura 4-1).



Figura 4-1: Trappole al perclorato di magnesio per rimuovere l'acqua presente nel fluido geotermico.

Il dispositivo, affinchè sia conforme agli standard attualmente in uso, deve essere realizzando seguendo queste specifiche:

- dimensioni: lunghezza 150 mm, diametro esterno 18 mm;
- agente essiccante: 20 g di perclorato di magnesio;
- schema di riempimento: 12 mm di lana di vetro, 38 mm di perclorato di magnesio, 6 mm di gel di silice con indicatore, 12 mm di lana di vetro.

La cartuccia verrà cambiata nel momento in cui il perclorato di magnesio apparirà molto impaccato e/o il gel di silice diverrà rosa e, successivamente, sarà necessaria una nuova taratura dello strumento dopo la sostituzione della dispositivo di protezione.
Prima di adottare un qualsiasi sistema di abbattimento è necessarrio comunque effettuare dei test in laboratorio in modo tale da valutarne:

- l'efficienza
- la durata
- un eventuale accumulo di analita all'interno di esso
- il rallentamento del flusso
- la possibilità di una rigenerazione del materiale essiccante al fine di produrre il minor quantitativo di rifiuti possibile

Il test può essere realizzato utilizzando i seguenti componenti:

- Bombola di acido solfidrico diluita a titolo noto
- Bombola di aria 0 ad altissima purezza (preferibile 5.5 o superiore)
- un miscelatore dinamico o statico (preferibile dinamico)
- uno o più analizzatori realizzati nel corso delle attività
- Sacche Tedlar®, ad alto volume, per la raccolta dei campioni

Il campione di H_2S diluito viene analizzato prima e dopo il passaggio attraverso la trappola. Ricordiamo che siamo in presenza di una miscela già anidra in partenza. Tuttavia ciò che vogliamo verificare è se la trappola assorba parte dell'H_2S, e questo dato prescinde dall'umidità relativa della miscela campione.
È evidente che questo test potrà essere realizzato solo verso la fine delle attività di Progetto.

4.1.2 Diossine

Le diossine comprendono 210 composti organici. Solo 17 di questi sono monitorati nelle emissioni di termovalorizzatori (e/o industrie che producono particolari pesticidi o che hanno un processo di combustione nel loro ciclo di produzione), perché risultano i più tossici. La tossicità di questi composti varia in un range compreso tra 0,001 e 1 come fattore di tossicità equivalente (F.T.E.) riferito alla 2,3,7,8-TCDD che è il congenere più tossico. Quindi, se la quantità totale delle diossine rimane invariata, la tossicità dei fumi può cambiare al variare delle specie presenti, infatti, dall'applicazione del D.M. 503/97, avvenuta nel gennaio 2000, il limite di legge applicato alle emissioni di tali impianti è passato da 4000 ng/Nm^3 come diossine totali agli attuali 0,1 ng/Nm^3 espressi come I-TEQ. I dati in possesso di ARPAT Massa da allora sono stati elaborati come I-TEQ e non come totali, tuttavia dal 2006 ad oggi sono ancora disponibili i dati grezzi delle analisi effettuate in forma di back-up. Pertanto, l'assegnista dell'INO-CNR che attualmente opera presso la sede del dipartimento provinciale ARPAT di Massa, sta effettuando una analisi dei dati raccolti sulle emissioni di termovalorizzatori e industrie per determinare la concentrazione di diossina totali per tutti i controlli alle emissioni effettuati in tale arco di tempo al fine di determinare un fattore di correlazione tra la tossicità equivalente e la concentrazione totale delle diossine. I dati in possesso riguardano una decina di impianti tra termovalorizzatori e altre industrie siti nelle province di Massa-Carrara, Pisa, Lucca, Livorno e Grosseto. Per ogni impianto sono stati effettuati almeno due controlli all'anno a distanza di sei mesi l'uno dall'altro.
Per quanto riguarda la strumentazione che sarà necessaria per il campionamento dei fumi nell'ambito del progetto, l'assegnista sta familiarizzando con le tecniche di campionamento ufficiali dei fumi e di trattamento del campione previste dal metodo UNI-EN 1948.

Il processo consta principalmente di tre fasi:

1) Il campionamento dei fumi avviene tramite una sonda riscaldata adatta ad operare in isocinetismo: i fumi passano attraverso un ditale che trattiene le polveri sopra i 45 µm su cui possono essere adsorbite delle diossine; successivamente i fumi sono raffreddati per permettere la raccolta della condensa e infine attraversano una resina di amberlite (XAD 2) per permettere un adsorbimento degli incondensabili e delle nanoparticelle presenti nei fumi. L'isocinetismo viene effettuato e controllato da una apposita pompa di prelievo (pompa isocinetica).
2) La seconda fase prevede un'estrazione liquido-solido con ASE (accelerated solvent extraction della DIONEX) delle diossine dalle fasi solide (XAD, ditale e lana di vetro) utilizzando come solvente il toluene; una estrazione liquido-liquido delle condense previa aggiunta di una miscela di diossine marcate $^{13}C_{12}$; e il lavaggio dell'intera linea di prelievo a caldo.
3) Segue la fase di purificazione automatica dell'estratto (ASPEC-GILSON) per separare diossine da interferenti e altri microinquinanti organici presenti nel campione.
4) Determinazione in HRGC-HRMS con spettrometro di massa a doppio fuoco magnetico; questo punto è l'anello di congiunzione con la tecnica IR oggetto del progetto. Con la tecnica classica GC-MS si può determinare direttamente l'I-TEQ mentre con l'IR l'I-TEQ potrebbe essere ottenuto dalla determinazione della concentrazione totale di diossine corretta per un eventuale fattore di conversione, qualora non fosse possibile una discriminazione delle frequenze di assorbimento IR dei 17 congeneri tossici (da valutare durante lo sviluppo del progetto).

Nell'ottica di creare un sistema di analisi dei fumi in continuo, tramite una collaborazione con le ditte GILSON e DIONEX, si sta tentando di sviluppare un sistema unico capace di effettuare in sequenza le fasi di campionamento, estrazione e purificazione. L'idea è quella di mettere a punto un sistema nella quale il gas prelevato dalla sonda isocinetica passi attraverso una cella dell'ASE contenente resina amberlite (XAD 2) o PUF. L'adsorbente deve essere capace sia di trattenere i composti organici dal gas per adsorbimento, sia di trattenere la polvere tramite un processo di tipo meccanico.
Saranno eseguiti degli studi per valutare le capacità adsorbenti della resina e/o del PUF al variare di alcuni parametri (quantità di resina, tipo di resina, tempo di contatto, temperatura, umidità). In seguito al campionamento si ipotizza che la cella contenete il campione sarà sottoposta, attraverso un sistema automatizzato, ad una ASE e l'estratto inviato automaticamente ad un sistema di purificazione di tipo GILSON. Il purificato dopo una adeguata riduzione di volume, sotto flusso di azoto, è così pronto per l'analisi di assorbimento in IR. L'analisi non è distruttiva per cui in un secondo momento sull'estratto possono essere effettuate analisi quantitative con le tecniche di GC-MS come controllo e confronto delle due tecniche.

5 Le tecniche previste e gli apparati da realizzare

Nei paragrafi seguenti verranno ricapitolate le tecniche da utilizzare, gli apparati da realizzare o migliorare, gli schemi a blocchi con evidenziati i componenti da aggiungere o sostituire.

5.1 Test dei laser QCL

La misura delle caratteristiche spettrali del laser si divide in due parti. La prima parte riguarda l'identificazione della zona di emissione e della sintonizzabilità in frequenza del laser. Il laser arriverà con una calibrazione realizzata con uno spettrometro a trasformata di Fourier, ma sarà importante identificare in modo più preciso le sue caratteristiche di emissione (range in frequenza, accordabilità). Questa prima attività verrà portata avanti tramite l'osservazione di alcune righe molecolari selezionate tra quelle presenti nella zona di interesse, osservazione possibile con

scansioni in temperatura e corrente del laser: il confronto tra i parametri corrispondenti alla "posizione" delle righe osservate (temperatura e corrente del laser in condizioni di risonanza) e la frequenza di risonanza per le stesse riportata nei cataloghi molecolari (HITRAN e altri) permette di ottenere i parametri cercati.
La seconda parte riguarda la caratterizzazione del rumore in frequenza del laser e la determinazione della sua larghezza di riga (su diverse scale di tempi). Questa analisi richiede l'acquisizione della densità spettrale di rumore del laser. In breve, la modalità di misura è basata su un processo di conversione delle fluttuazioni di fase (o frequenza) del laser in fluttuazioni di ampiezza: queste ultime possono così essere registrate da un analizzatore di spettro collegato al sistema di rivelazione. Il processo di conversione avviene come sintetizzato nella Figura 5-1:

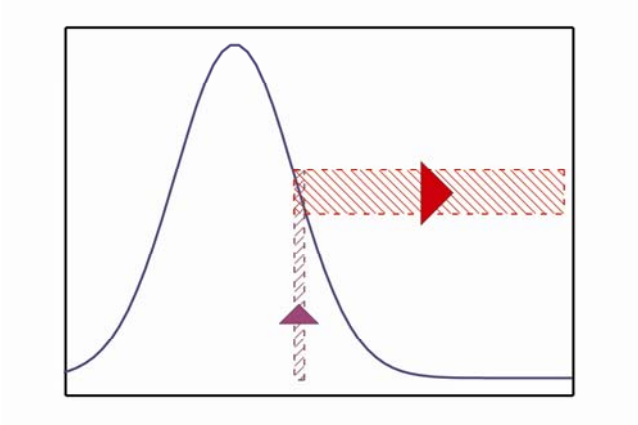


Figura 5-1: Conversione frequenza-ampiezza

Posizionando il laser sulla spalla di una riga di assorbimento (e mantenendolo in quella posizione tramite una stabilizzazione della sua frequenza di emissione che ne corregga e cancelli gli spostamenti lenti) ogni fluttuazione in frequenza viene trasformata in una fluttuazione di ampiezza misurabile. Grazie ai parametri noti della riga utilizzata (ampiezza in frequenza, larghezza a metà altezza ecc...) è possibile convertire il rumore di ampiezza nell'originario rumore di frequenza, ottenendo così le informazioni desiderate. Questo processo di misura richiede rivelatori sufficientemente veloci: dalla loro risposta in frequenza dipenderà infatti la banda di rivelazione e, di conseguenza, la banda utile per l'analisi spettrale. Non esistono misure complete della densità spettrale di rumore di laser QCL THz, quindi non abbiamo un'indicazione precisa della banda richiesta. Da misure analoghe realizzate con dispositivi nel medio IR e da colloqui con i produttori dei QCL possiamo comunque dirci confidenti che i rivelatori piroelettrici potranno consentirci un'analisi sufficientemente completa.
La strumentazione per effettuare queste misure, a parte materiali di consumo (gas, componenti ottici), è disponibile in laboratorio.
La tempistica delle misure è naturalmente legata alla effettiva disponibilità delle sorgenti, per cui le caratterizzazioni verranno effettuate man mano che i fornitori consegneranno i laser.

5.2 Constant Intensity Direct Absorption Spectroscopy (CIDAS)

La tecnica dell'assorbimento diretto è quella più immediata per ottenere valori di concentrazione, e non ha bisogno di calibrazione. Tuttavia, è quella più colpita dal rumore a bassa frequenza del laser, e soffre sugli assorbimenti piccoli (~10^{-4}), perché richiede di discriminare piccoli assorbimenti su un fondo molto grande. La situazione è complicata dal fatto che tutti i laser a diodo hanno una potenza emessa variabile con la corrente. Ciò rende inutile l'acquisire il segnale del fotodiodo in alternata, invece che in continua, per poi amplificarlo, perché comunque la variazione di segnale in ampiezza, causata dal laser, resta ordini di grandezza maggiore, rispetto alla variazione causata dall'assorbimento.

A pressioni basse, quindi con larghezze degli assorbimenti di decine, o poche centinaia di MHz, è possibile utilizzare questo metodo: il laser viene tenuto a frequenza (e potenza) costante, in prossimità dell'assorbimento bersaglio. La frequenza del laser viene modulata con una radiofrequenza, così che il laser emetta, oltre alla sua frequenza caratteristica, due sidebands alle frequenze somma e differenza tra la sua frequenza e la radiofrequenza modulante. Operando una scansione della radiofrequenza, una delle due sidebands passerà sull'assorbimento, e potrà essere rivelata. Questa tecnica ha un certo numero di limitazioni: l'assorbimento deve essere isolato, altrimenti anche l'altra sideband subirà una attenuazione; sul rivelatore arrivano contemporaneamente la portante e le due sidebands, e per sapere quanta parte del segnale sia quella di interesse occorre, ad esempio, portare a saturazione la transizione bersaglio.
Un'altra soluzione, che è quella effettivamente adottata, consiste nel sottrarre dal fascio del laser la potenza in eccesso, rispetto a quella di inizio rampa. Ciò può essere ottenuto con un modulatore acustoottico ed un circuito di retroazione, pilotato da una parte del fascio, secondo lo schema della Figura 5-2.

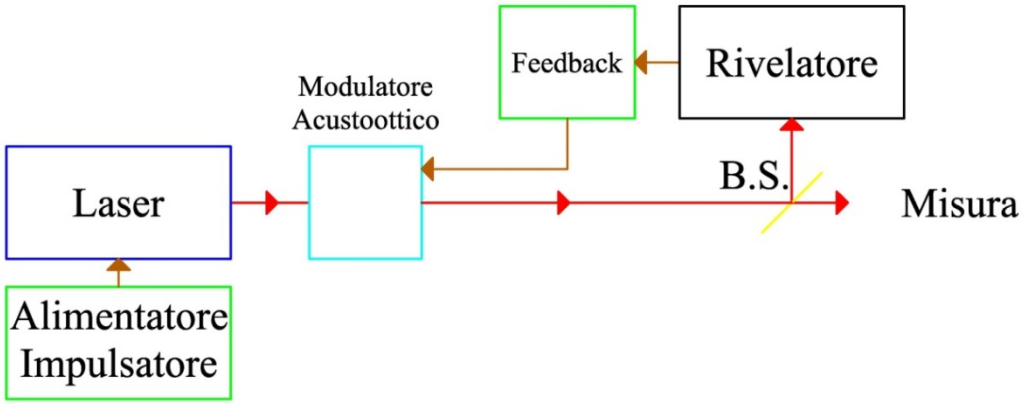


Figura 5-2: Schema della tecnica CIDAS

Il risultato finale è che la potenza del laser, in uscita dal modulatore, si mantiene costante entro poche parti per 1000. A questo punto è possibile o sottrarre una tensione costante dal segnale in uscita dal rivelatore, o acquisire il rivelatore in alternata, ed in entrambi i casi amplificare finchè la banda passante dell'elettronica ed il rumore lo permettono. Sottrarre un valore costante lascia il segnale di assorbimento inalterato, ma il valore da sottrarre deve essere attentamente controllato, per evitare che si discosti dal valore ottimale. Acquisire in alternata è più semplice ed affidabile, ma può portare a distorsioni nel segnale di assorbimento.
Questa tecnica ha delle limitazioni: volendo utilizzare una rivelazione in derivata (Par. 5.5), il circuito di retroazione deve essere molto più veloce della modulazione del laser. Inoltre, parte della potenza del laser viene persa nel beam splitter, e la frazione sottratta è significativa. Infatti, bisogna che il rivelatore, che pilota il feedback, abbia in uscita il minor rumore possibile, perché quel rumore si traduce direttamente in rumore nella misura.
D'altra parte, questa tecnica ha un vantaggio rispetto a tutte le altre, esclusa la DOAS, ovvero non ha bisogno di calibrazione. Una volta note le caratteristiche della transizione di assorbimento ed i parametri fisici della misura (temperatura, pressione, lunghezza di interazione), il valore della concentrazione discende direttamente dalla legge di Beer-Lambert.

5.3 Cavity ring down

C'è la possibilità di sviluppare la tecnica del cavity ring down sia a 1576 nm che a 2640 nm. Per entrambe occorre, oltre al laser ed al rivelatore corrispondente, una cavità ad altissima riflettività alla specifica lunghezza d'onda.

L’apparato per la spettroscopia CRD (Figura 5-3) comprende un laser la cui luce è accoppiata in una cavità ad alta finesse (nella figura Cella HR, High Reflectivity), che nella sua forma più semplice è formata da una coppia di specchi altamente riflettenti (tipicamente R>99.9%). Quando il laser è in risonanza con il modo della cavità, l'intensità luminosa al suo interno cresce per interferenza costruttiva. Il laser viene quindi spento molto rapidamente al raggiungimento di una soglia prefissata, per permettere la misura della luce che esce, con decadimento esponenziale, dalla cavità. Durante questo decadimento, la luce viene riflessa avanti e indietro tra gli specchi, distanti *L*, tipicamente per migliaia di volte, lungo un cammino di assorbimento efficace di alcuni km. Se un campione assorbente si trova sul cammino ottico, la quantità di luce decade più rapidamente rispetto alla cavità vuota, effettuando un minor numero di rimbalzi prima di estinguersi completamente. L’apparato CRD misura quanto tempo occorre alla luce per decadere a un livello 1/e dell'intensità iniziale (cioè la costante di decadimento τ). Il raffronto di questo tempo di ring-down con quello a cavità vuota permette di calcolare la concentrazione del gas assorbente nella miscela in cavità. Si tratta di una tecnica estremamente sensibile, che permette la rivelazione di gas in tracce fino a parti per trilione in volume (pptv). Nel momento in cui l'intensità si è ridotta ad 1/e, la luce ha percorso in cavità (vuota) una distanza pari a:

Eq. 5-1
$$D = \frac{L}{1-R}$$

Poiché *R* è molto vicino ad 1, questa tecnica porta ad una lunghezza effettiva della cavità anche di chilometri.

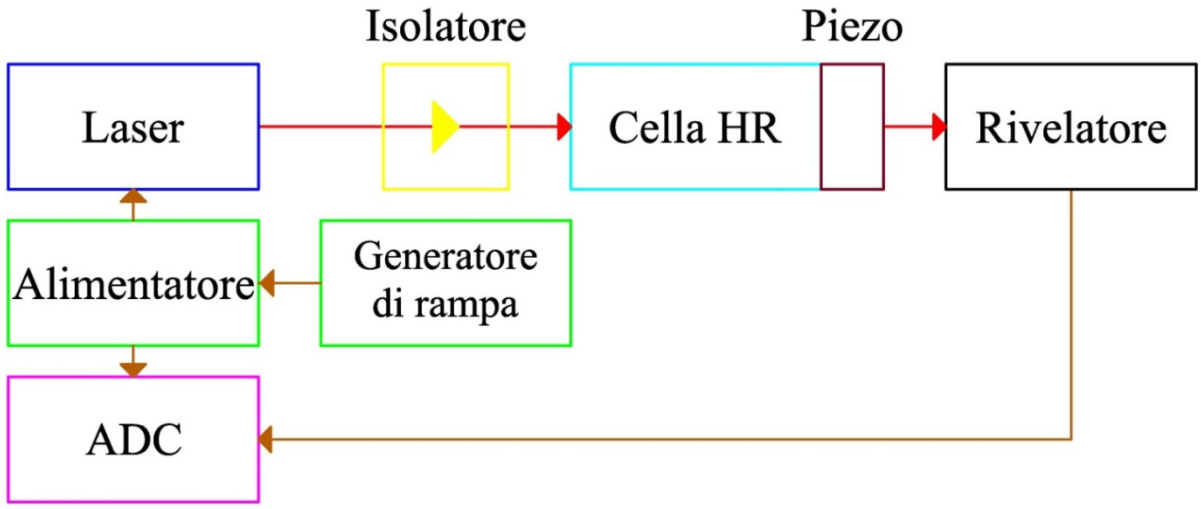


Figura 5-3: Schema dell'apparato per la Cavity Ring Down Spectroscopy.

5.4 DOAS

Questa tecnica può essere utilizzata in qualunque caso, ma per i nostri scopi trova applicazione principalmente per le molecole con assorbimenti larghi. Consiste nell'invio attraverso il campione di due radiazioni di frequenza vicina, ma tali che una non venga assorbita affatto, e l'altra sia ad una frequenza con assorbimento intenso. I due fasci possono provenire o da due sorgenti appartenenti alla stessa matrice (Par. 2.2.2), o dalla stessa sorgente, opportunamente modulata in frequenza (Par. 2.2.3). I due casi sono piuttosto diversi, e saranno trattati separatamente.

5.4.1 DOAS con matrice di diodi

I due laser della matrice, corrispondenti alle lunghezze d'onda che d'ora in poi chiameremo ON e OFF, vengono impulsati alternativamente.
Se il modo di funzionamento è quello impulsato nel senso stretto del termine, gli impulsi durano da poche decine a poche centinaia di ns. Tra un impulso e l'altro di ciascun laser passano da 1 a 10 μs. Questo regime di funzionamento non è adatto ad un lock-in, ma lo strumento più idoneo è un boxcar. Il tempo di acquisizione del boxcar viene fissato in base alla durata dell'impulso dei laser. L'apparato sperimentale è mostrato nella Figura 5-4. La sequenza di impulsi da inviare ai due laser e al boxcar è mostrata nella Figura 5-5. Viene sfruttata una funzione disponibile nei boxcar, ovvero la sottrazione del fondo. Questa funzione opera in questo modo: inviando una frequenza di riferimento *f*, il boxcar apre il gate ad una frequenza 2*f*. Nelle aperture intermedie, il segnale viene cambiato di segno prima di essere inviato all'integratore. In questo modo il segnale in uscita dal boxcar è già direttamente proporzionale all'assorbimento. Infatti i valori di potenza corrispondenti a ciascuno degli impulsi ON e OFF sono stati già normalizzati con il segnale di riferimento, e il boxcar effettua la sottrazione della trasmissione alla lunghezza d'onda OFF.

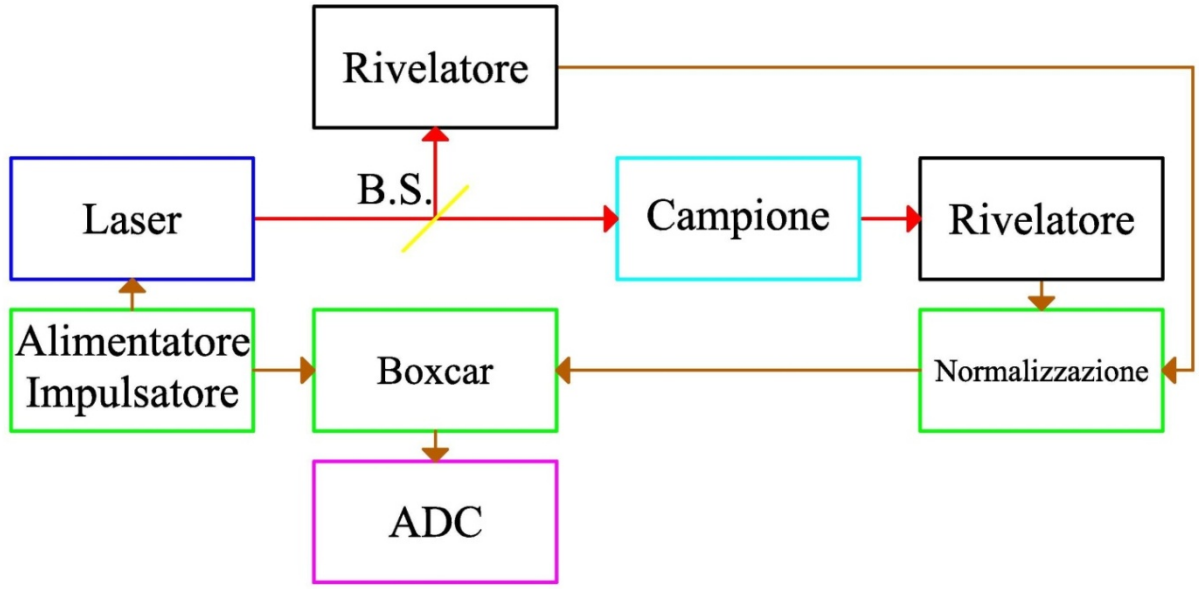


Figura 5-4: Apparato per la tecnica DOAS con matrice di diodi impulsati. Per "Laser" si intende la coppia ON/OFF.

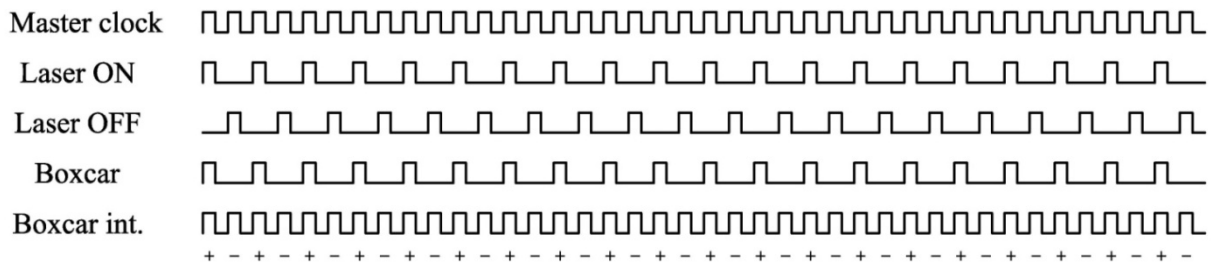


Figura 5-5: Sequenza degli impulsi dei laser di una matrice. La riga "Boxcar int." descrive l'effettivo clock all'interno del boxcar. Il trigger inviato al boxcar corrisponde a "Laser ON".

Se il modo di funzionamento è continuo, ovvero i laser possono operare in tempi lungi a piacere, è possibile continuare ad impiegare l'apparato descritto in precedenza, oppure sostituire il boxcar con un lock-in. L'apparato si modifica come in Figura 5-6.

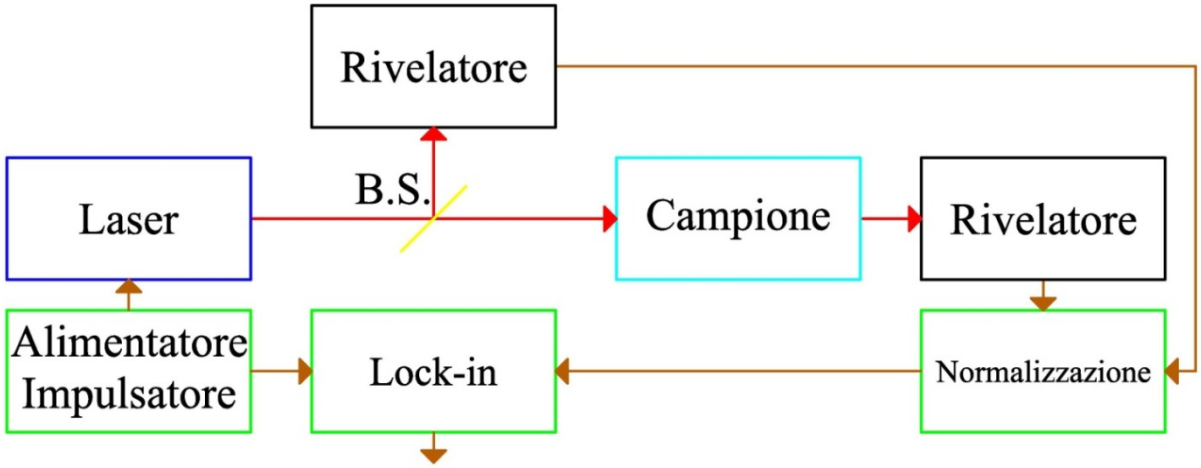


Figura 5-6: Apparato per la tecnica DOAS con matrice di diodi continui. Per "Laser" si intende la coppia ON/OFF.

In questo caso manca la digitalizzazione, perché il lock-in stesso ha una interfaccia digitale, tramite la quale viene trasmesso al computer il valore letto, campionato dall'ADC interno. La temporizzazione è come in Figura 5-7.

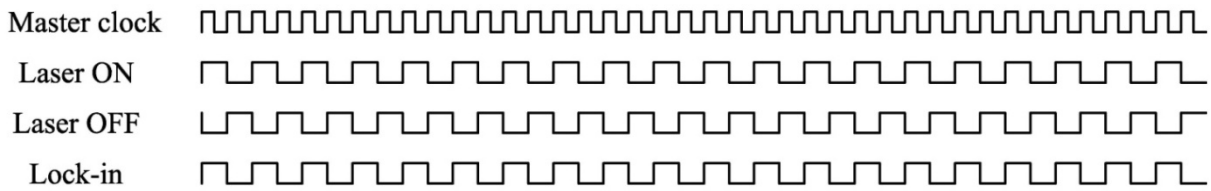


Figura 5-7: Temporizzazione di una matrice nel modo di funzionamento continuo.

5.4.2 DOAS con laser a banda larga

Con una matrice di diodi QCL, quindi, tutte le operazioni relative alle emissioni dei vari diodi, e delle varie lunghezze d'onda, comportano solo variazioni delle caratteristiche elettroniche del sistema (accensione e spegnimento dei vari laser, variazioni delle correnti di alimentazione. Nel caso di QCL a banda larga una tecnica come questa deve utilizzare la rotazione del reticolo della cavità estesa (Figura 2-2), quindi è soggetta ai tempi della meccanica.
Utilizzare un boxcar o un lock-in in una situazione del genere, con lo stesso schema indicato in precedenza è improponibile. È possibile invece utilizzare un apparato come in Figura 5-8, con la temporizzazione come in Figura 5-9.
In questo caso il boxcar 1 acquisisce un certo numero di impulsi a λ_{ON}. Quindi il reticolo viene spostato ed il boxcar 2 acquisisce lo stesso numero di impulsi a λ_{OFF}. A questo punto l'ADC legge il segnale risultante dalla sottrazione delle uscite dei due boxcar. è importante campionare questo segnale, e non le due uscite, perché la differenza potrebbe essere molto piccola, confrontabile con il bit di digitalizzazione. Invece la differenza, ottenuta analogicamente, può essere amplificata. È questo il motivo della presenza di due boxcar, operanti in parallelo, invece di uno, operante in serie.

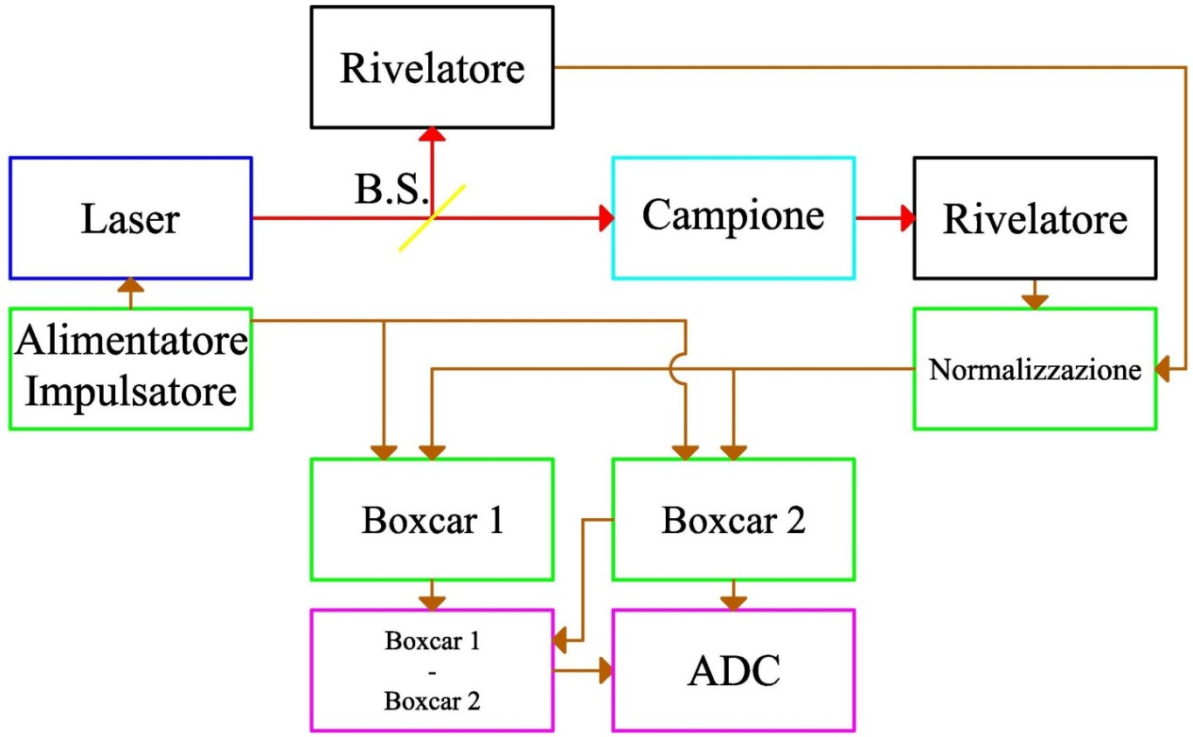


Figura 5-8: Apparato per la tecnica DOAS con laser a banda larga.

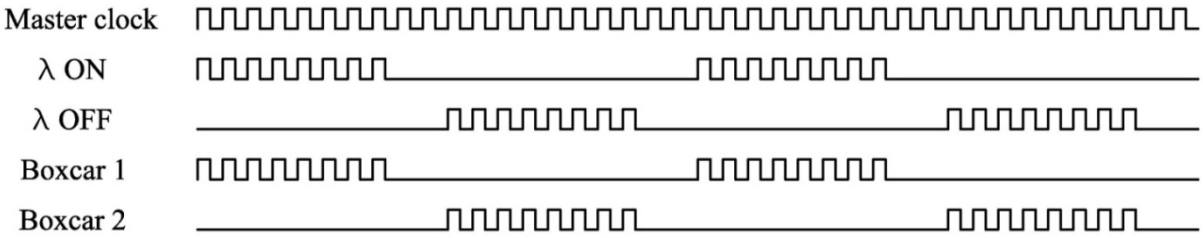


Figura 5-9: Temporizzazione per laser ad ampia accordabilità.

La Tabella1 ricapitola le caratteristiche della tecnica DOAS con i due tipi di sorgenti. Vengono evidenziati in verde gli aspetti comuni, ed in rosso quelli diversi.

Tabella1: Elementi riassuntivi della tecnica DOAS

Tipo di laser	Matrice	Cavità estesa
Accordabilità (cm^{-1})	150	>70
Accordabilità (modalità)	Cambio di elemento della matrice, rampa di corrente sul singolo elemento, cambio di temperatura	Rotazione del reticolo, cambio di temperatura
Copertura dell'intervallo spettrale	Completa	Possibilità di mode hopping sia in modo continuo che in modo impulsato
Tipo di emissione	Impulsato	Impulsato o continuo
Tempo minimo per il cambio di frequenza	1 μs	10^{-1} s
Origine del riferimento per il lock-in	Hardware (impulsatore)	Hardware (impulsatore)

5.5 Tecniche derivative

Le tecniche derivative si basano sulla rivelazione in fase di un segnale modulato. Nel caso delle misure spettroscopiche, la modulazione primaria è sulla lunghezza d'onda di emissione del laser, che si traduce in una modulazione dell'intensità del laser sul rivelatore.
La forma del segnale, in prima approssimazione, è quella della derivata di ordine *n* del segnale di assobimento diretto, dove *n* è il multiplo della frequenza di modulazione al quale viene effettuata la demodulazione. Un esempio di apparato è mostrato nella Figura 5-10. Queste tecniche sono applicabili ai laser continui, con la condizione che sia possibile modulare la loro lunghezza d'onda ad una velocità sufficiente. Ciò vuol dire che, nel caso di laser la cui lunghezza d'onda viene determinata dalla corrente di alimentazione, è possibile raggiungere frequenze di modulazione dell'ordine del GHz, mentre per laser a cavità estesa, come quello nel Par. 2.2.3, in cui è il movimento meccanico di un componente ottico a determinare i parametri di emissione, pochi Hz sono un valore limite.

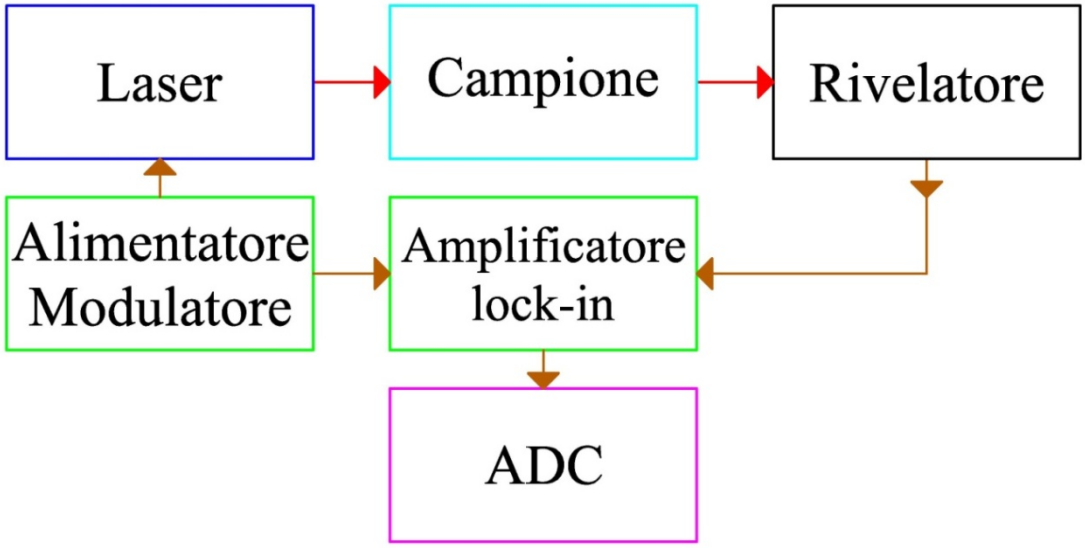


Figura 5-10: Schema di apparato per tecniche derivative

5.6 Sensori in fibra ottica ad onda evanescente

La spettroscopia in onda evanescente si basa sull'interazione tra la materia e la radiazione elettromagnetica totalmente riflessa in prossimità dell'interfaccia tra due mezzi dielettrici, come sulla superficie di un prisma o in una fibra ottica. Il sensore spettroscopico sviluppato sinora (schema in Figura 5-11) si basa su un anello chiuso di fibra all'interno del quale è stata saldata una fibra resa "evanescente" per rimozione asimmetrica del mantello lungo un breve tratto (FAB). L'onda evanescente che penetra nel mezzo esterno può essere assorbita o rifratta da esso, e ciò è particolarmente conveniente per l'analisi di specie liquide in quanto l'interazione influisce solo debolmente sul confinamento della luce nel risonatore. La scelta della lunghezza d'onda è ovviamente cruciale per l'ottimizzazione della risposta e per l'identificazione delle specie. Uno dei metodi più popolari nella spettroscopia "in cavità", in grado di fornire informazioni sull'assorbanza del campione, consiste nella misura delle perdite interne. Un metodo di questo tipo è la cosiddetta "cavity ring-down spectroscopy" (CRDS) che misura il tempo di decadimento della luce che risuona, che è funzione del fattore di qualità, direttamente dipendente dalla presenza di fattori di perdita, quali l'assorbimento e lo scattering nella fibra, lungo il tratto evanescente.

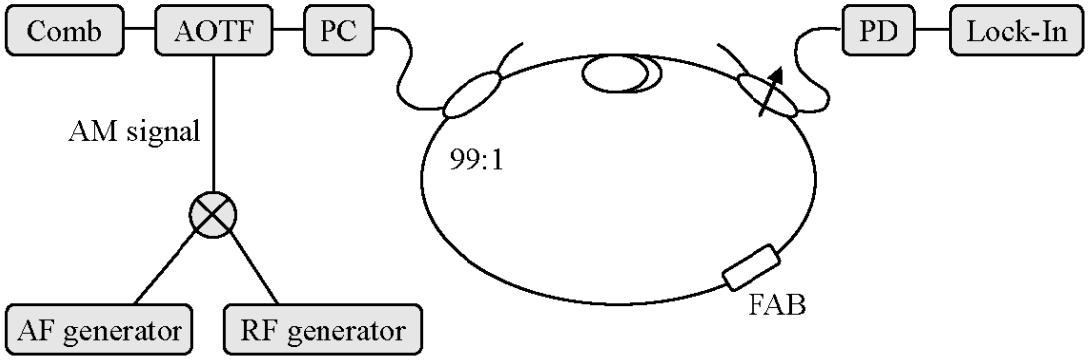


Figura 5-11: Apparato di rivelazione in una cavità ad anello in onda evanescente, basato su una sorgente a pettine di frequenza nel vicino IR (Comb).

Nel sistema sviluppato presso l'INO, la rivelazione viene effettuata sia per mezzo di sorgenti laser che sorgenti *a pettine di frequenza* ("optical frequency combs"). Essendo per sua natura altamente coerente ma operando su ampio intervallo spettrale, un comb può essere efficientemente accoppiato ad un risonatore e consentire, al tempo stesso, un'analisi multi spettrale per l'identificazione delle specie d'interesse in presenza di composti differenti senza necessità di analisi "off-line". La prima fase di attività sperimentali è consistita nella rivelazione dello spettro di assorbimento di una specie liquida che comprenda una o più bande, come prima prova del principio di funzionamento. Un comb nel vicino IR (1.52-1.58 μm) è stato agganciato in frequenza alle risonanze della cavità ad anello in fibra, mediante una tecnica Pound-Drever-Hall, agendo sia sulla sua frequenza di ripetizione (spaziatura tra i denti) che sulla posizione assoluta in frequenza dei modi del risonatore. Il tempo di decadimento τ viene estratto dalla misura dello sfasamento $\Delta\varphi$ del fascio di luce quando viene modulato in ampiezza ("phase-shift" CRDS), in base alla relazione $\tan(\Delta\varphi) = -\omega\tau$, con ω frequenza di modulazione angolare (3).

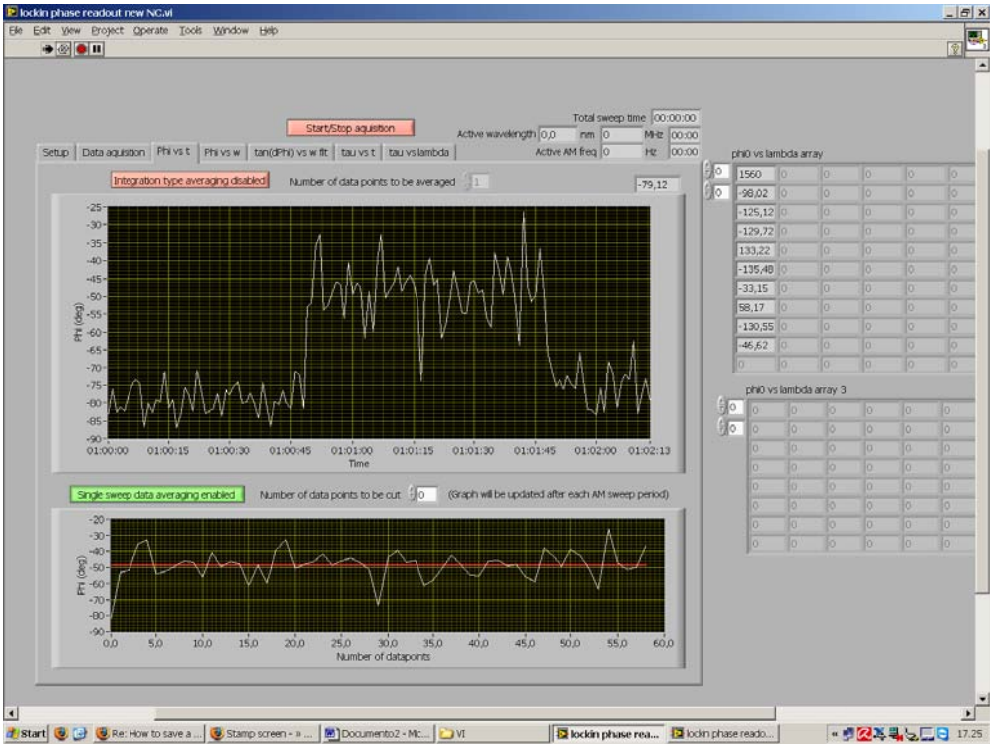


Figura 5-12: Finestre di dialogo del programma di acquisizione, controllo ed analisi del sistema phase-shift cavity ring-down in fibra: misura dello sfasamento, statistica e filtraggio dei dati, fitting lineare e scansione in lunghezza d'onda (con possibilità di scelta dei vari parametri).

Inoltre, τ viene misurato lungo un'intera scansione in lunghezza d'onda dello spettro di emissione della sorgente grazie ad un filtro accordabile da un segnale RF (AOTF) posto in ingresso alla cavità.Lo stesso filtro funge anche da modulatore di ampiezza. Un programma LabView (Figura 5-12) gestisce automaticamente l'acquisizione dati di fase (analogici) provenienti da un amplificatore lock-in nonché il controllo del generatore che pilota l'AOTF ed analizza in tempo reale i risultati per fornire i valori di assorbimento (quindi lo spettro).

6 Risultati attesi

Verranno descritti in questo capitolo i risultati attesi dagli apparati sviluppati, per entrambe le molecole (o famiglie di molecole) bersaglio.

6.1 Misura delle Diossine

Ci sono tre tipi di aspettative circa la misura delle diossine: a) raggiungimento di una soglia minima rivelabile, compatibile con la normativa vigente in materia di emissioni; b) discriminazione del tipo di diossina emesso; c) realizzazione di un apparato compatibile con misure automatiche in campo. Esaminiamo i tre casi.

6.1.1 Soglia minima rivelabile

Per quanto riguarda la soglia minima rivelabile, nelle misure di tipo spettroscopico questo valore si riflette direttamente nell'assorbanza minima rivelabile. Con le tecniche diagnostiche descritte in precedenza, il valore dell'assorbanza limite è stimabile intorno a 10^{-5}.
Attualmente, la stima di assorbanza prodotta da molecole simili alle diossine è di $3 \cdot 10^{-4}$, con 1 μg di inquinante.
Il limite di emissione di un inceneritore è 0.1 ng/m^3. Questo limite di emissione è riferito alla diossina più tossica, mentre in realtà le diossine emesse hanno una tossicità più bassa. Quindi la quantità di diossine emesse, sempre entro i limiti di legge, è tipicamente almeno un ordine di grandezza superiore.
Raccogliendo la polvere di 10 m^3 otteniamo 10 ng di inquinante, che quindi fornirebbero una assorbanza di $3 \cdot 10^{-6}$, circa 3 volte al di sotto della soglia di rivelabilità.
Occorre notare che la cella con la quale sono state effettuate le misure di prova ha un diametro superiore a quello del fascio (dello spettrofotometro) di almeno un fattore 2, il che vuol dire che tre quarti delle molecole non contribuiscono alla rivelazione. Adattando la cella al fascio (ovvero ponendo tutte le molecole lungo il tragitto della luce), la soglia di rivelabilità viene superata.
Per finire, occorre notare che, in caso di malfunzionamento, la quantità di diossine emesse aumenta di alcuni ordini di grandezza. In una ipotesi ragionevolmente ottimistica, indipendentemente dalla possibilità di rivelare anche le emissioni al limite di legge, potrebbe avere senso sacrificare la soglia minima in nome di un minor tempo di campionamento, al fine di avere un allarme più rapido in caso di problemi.

6.1.2 Discriminazione

Diossine e furani sono in tutto 217, ed hanno una gamma di tossicità molto ampia. L'informazione circa la quantità totale è sì importante, ma non esaustiva. Infatti, ferma restando la quantità totale emessa, se cambia il rapporto tra le varie specie, la tossicità equivalente dei fumi può cambiare drasticamente. Dal punto di vista spettroscopico è possibile ottenere altre due informazioni.

Gli assorbimenti intorno a 1300 cm^{-1} sono molto vicini tra loro, ma non esattamente sovrapponibili. Nella Figura 1-3 sono riportati alcuni assorbimenti. Esaminando tutti quelli disponibili, riportati nel rapporto relativo all'O.O. 1, si nota che la frequenza del picco si sposta lentamente verso valori minori, al diminuire della tossicità. Esaminando quindi la forma del picco di assorbimento dovrebbe essere possibile fornire una stima grossolana della tossicità.
Gli assorbimenti intorno a 1450 cm^{-1} hanno invece un profilo fortemente variabile, sia come forma che come frequenza(e) di picco (o dei picchi). In questo caso verrà condotta dal LENS una analisi sistematica, per vedere se sia possibile identificare dei caratteri rappresentativi di specie, o di gruppi di specie, tali da contribuire alla determinazione della tossicità equivalente.

6.1.3 Automazione

Dal punto di vista dell'integrazione del rivelatore in un più ampio dispositivo che effettui automaticamente tutte le fasi della misura, la tecnologia proposta risulta suscettibile di applicazione. Infatti, prima di tutto non è necessario riportare le diossine in fase gassosa, scaldandole ad oltre 500 °C. Inoltre, è possibile riempire la cella con il campione al di fuori dello strumento, e riposizionarla nella sua sede tramite un montaggio cinematico (Figura 6-1). Circa la forma della cella, si rimanda al Par. 7.4.1.

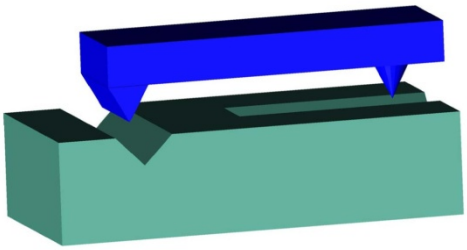


Figura 6-1: Esempio di posizionamento cinematico per la cella di assorbimento.

6.2 Misura dell'H_2S

La misura spettroscopica della concentrazione dell'H_2S è severamente influenzata dalla presenza dell'acqua. Anche rimuovendo l'acqua, sono poche le regioni dello spettro in cui la misura risulta agevole, cioè o il rapporto segnale/rumore è relativamente alto, o sorgenti e rivelatori sono entrambi di semplice utilizzo in applicazioni pratiche.
In particolare, la regione del vicinissimo infrarosso (1.58 μm), è quella alla quale i laser ed i rivelatori sono collaudatissimi, economici e di uso più semplice (siamo al confine della regione delle trasmissioni in fibra ottica), ma è anche quella con gli assorbimenti più deboli. La regione dei 97 μm presenta invece assorbimenti molto intensi, con poca influenza dell'acqua, ma le sorgenti sono sperimentali, e sia le sorgenti che i rivelatori più efficienti richiedono temperature uguali o inferiori a quella dell'azoto liquido.
L'obiettivo delle misure è quello di rivelare una concentrazione minima di 1 ppb di H_2S, e questo è un obiettivo che deve essere raggiunto a prescindere dalla presenza dell'acqua, nel senso che, con o senza acqua nel campione, il livello di rumore delle misure deve essere inferiore all'assorbanza corrispondente ad 1 ppb (alle varie lunghezze d'onda interessate).
Riteniamo, sulla base della esperienza fatta direttamente, o disponibile in letteratura, che questo livello di rapporto segnale rumore sia superabile a tutte le lunghezze d'onda, ovviamente in varia misura.
Verificato questo, verranno esaminate con attenzione quelle transizioni sulle quali l'acqua ha, dal punto di vista spettroscopico, il minor impatto possibile.

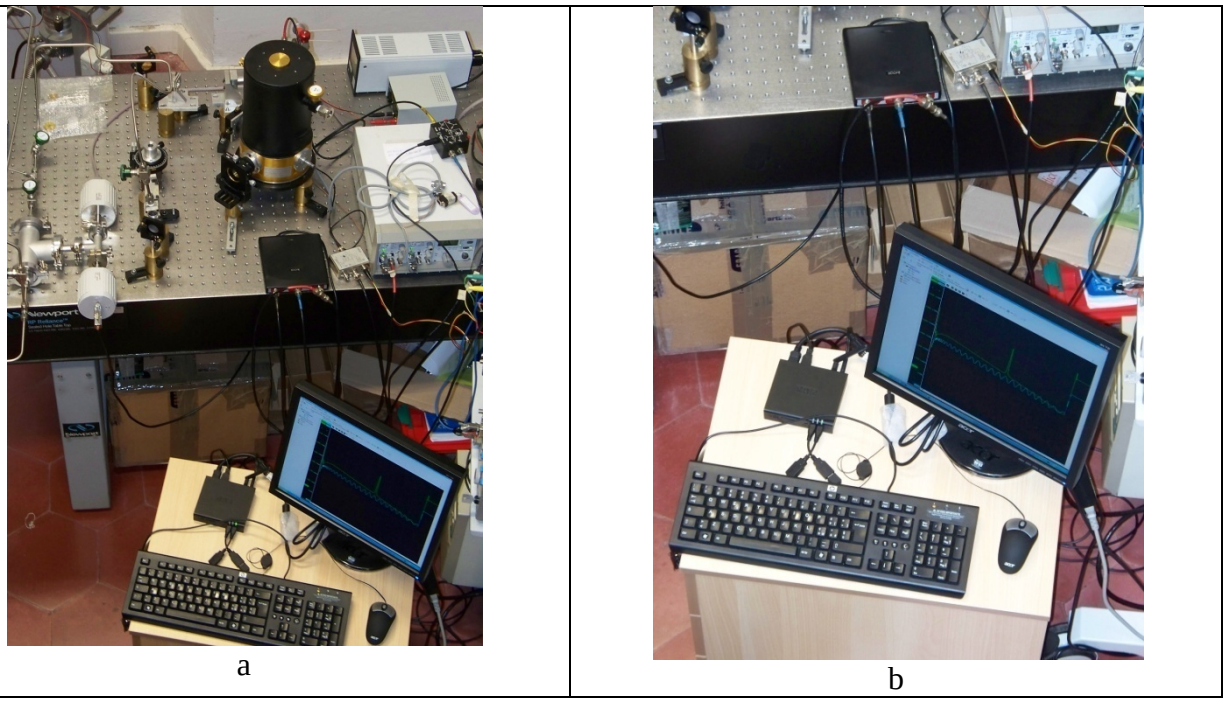
Contemporaneamente, al fine di stabilire l'effettiva applicabilità pratica dei vari apparati, verrà condotto uno studio sistematico, anche accompagnato da test sperimentali, dell'efficacia di vari tipi di purificatori, volti ad eliminare acqua e polveri dai campioni. Questa efficacia deve tassativamente essere accompagnata dalla "trasparenza" all'H_2S, ovvero i filtri non devono trattenere il gas bersaglio.

7 Apparati realizzati

Verranno descritti nei paragrafi seguenti i vari apparati di cui si è dotato il laboratorio fisico-spettroscopico, classificandoli in base alla tecnica di misura utilizzata o, nel caso del THz e dell'OPO, in base alla sorgente utilizzata. Cominceremo però con l'elettronica di acquisizione e trattamento dei segnali.

7.1 Acquisizione

L'insieme di Fit-PC2 e Handyscope HS3 è stato installato e testato su un apparato per la misura di forme di riga di assorbimento molecolare. L'apparato è visibile nella Figura 7-1a, della quale la Figura 7-1b è un dettaglio.



a b

Figura 7-1: Apparato spettroscopico che utilizza il Fit-PC2 (a sinistra del monitor, nella figura "b"), e l'oscilloscopio Handyscope HS3 (sul tavolo, sopra il monitor, nella figura "b")

Il cilindro nero al centro è un criostato, contenente un laser a sali di piombo, a 4.59 μm, ed un rivelatore. Un secondo rivelatore (dietro al Dewar), misura la potenza trasmessa attraverso un etalon di ZnSe. Una cella di assorbimento, lunga 10 cm, a sinistra del Dewar contiene 68 mBar di CO. I segnali dei due rivelatori su una scansione in frequenza generata dall'Handyscope sono visibili nella Figura 7-2. La linea nera orizzontale lunga corrisponde allo zero elettrico del rivelatore principale. Infatti la rampa è disegnata in modo che a fine scansione il laser si spenga. La riga nera orizzontale corta, invece, indica la saturazione di un assorbimento del CO. Lo spazio tra le due righe nere è dovuto alla presenza di uno o più modi di emissione del laser aggiuntivi. Ne va tenuto conto in sede di misure di assorbanza.

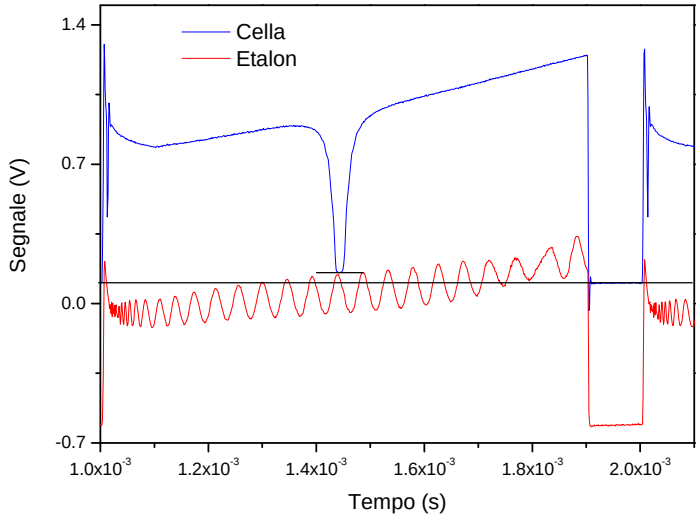


Figura 7-2: Misura delle caratteristiche di un diodo a sali di piombo a 4.59 μm. Vedere il testo per i dettagli.

7.2 CIDAS

Questa tecnica potrà essere utilizzata, per le nostre applicazioni, nel medio infrarosso. Non prevediamo infatti di poter raggiungere 1 ppb di soglia minima di rivelazione per l'H_2S nel vicino IR, con questa tecnica. Malgrado ciò, il modo più semplice per testare i limiti e valutare le prestazioni della tecnica, oltre che per ottimizzare le modalità di realizzazione, è di operare nel vicino IR. Un caso di studio interessante è quello del metano a 1650.7 nm. Pochi metri di cammino atmosferico producono una assorbanza di poche parti in 10^{-4}. Questo valore ci consente di valutare in maniera relativamente semplice l'efficacia del CADAS.
Un primo apparato è stato assemblato con componenti in propagazione libera (Figura 7-3). Nella figura, il laser è nel contenitore di alluminio sulla sinistra, il modulatore acustoottico in basso al centro. Sono stati notati effetti legati alla polarizzazione ed alla potenza, che possono essere risolti con componenti in fibra.

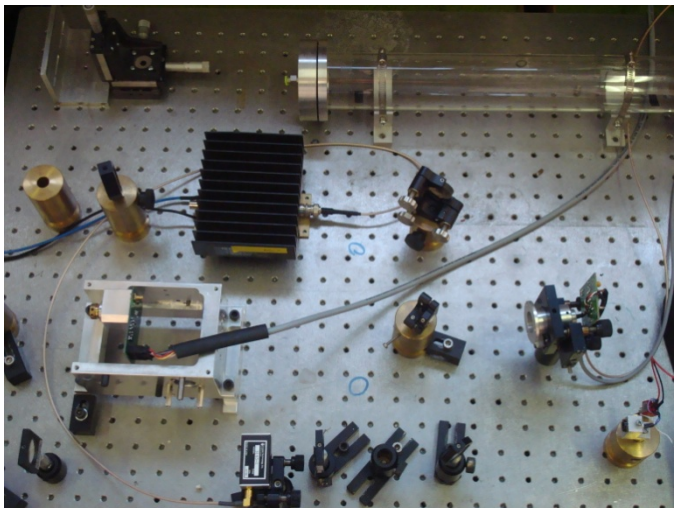


Figura 7-3: Foto dell'apparato CIDAS con componenti in propagazione libera

L'apparato da realizzare è quindi composto da un laser DFB, accoppiato in fibra, della Laser Components, mod. SPECDILAS-D-1651-MTE-BTF, con potenza tipica di 5 mW.

All'uscita del laser è inserito un modulatore acustoottico della Neos Technologies, mod. 26035-2-1.55-LTD-FO, che richiede fino a 0.5 W di radiofrequenza a 35 MHz.
Il fascio viene diviso in due (50/50) da un beam splitter Thorlabs, mod. 10202A-50-APC.
Un ramo del beam splitter viene accoppiato direttamente in un fotodiodo Thorlabs, mod. DET01CFC/M.
L'altro ramo viene collimato da un collimatore Thorlabs mod. F240APC-1550.
Il sistema di feedback è realizzato in proprio.
Gli assorbimenti del metano sono visualizzabili tramite varie celle di assorbimento sigillate, già disponibili in laboratorio, o tramite miscele calibrate, in attesa di visualizzare il segnale atmosferico.
Una volta montato l'apparato, occorre:

1) Verificare la frequenza assoluta e l'accordabilità del laser
2) Verificare l'attenuazione del modulatore in funzione della radiofrequenza
3) Ottimizzare i parametri operativi del circuito di feedback
4) Verificare la stabilità in potenza dell'uscita del sistema in funzione del punto di lavoro del laser, e dell'ampiezza della rampa
5) Verificare il rapporto segnale/rumore ottenibile nelle misure di metano, con miscele note e con l'atmosfera
6) Stimare l'efficienza del sistema, in base anche alla disponibilità di componenti, nelle varie zone del medio IR.

La tempistica delle operazioni è descritta nella Tabella 2.

Tabella 2: Cronoprogramma delle attività per questo apparato a partire dall'acquisizione

Attività/Mese	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	X								
2	X								
3		X	X	X					
4			X	X	X				
5				X	X	X			
6					X	X			

7.3 Cavity Ring Down

La tecnica del Cavity Ring Down può essere implementata per l'H_2S a due lunghezze d'onda. Ci sono dei componenti comuni, ed altri che sono specifici per ciascuna lunghezza.
La cella di misura è uno dei componenti comuni. È una cella commerciale (Figura 7-4), prodotta dalla CRD – Optics, caratterizzata da un corpo cilindrico con porte per il gas e due sostegni a tenuta per gli specchi. Uno dei due sostegni, oltre ai micrometri per l'allineamento, è dotato di tre attuatori piezoelettrici per l'allineamento fine e per adattare la cavità alla lunghezza d'onda emessa.



Figura 7-4: Cella commerciale per CRD. La lunghezza della cavità è 50 cm.

Per il funzionamento degli attuatori occorre un controllore a tre assi, individuato nel modello MDT693A della Thorlabs. Gli specchi di allineamento e le attrezzature per la gestione del campione gassoso (pompa e manometri/vacuometri) sono anch'essi comuni. Distinguiamo adesso i due casi:

7.3.1 1576 nm

Il laser è prodotto dalla Laser Components GmbH. Le caratteristiche principali sono le seguenti: laser a diodo DFB, accoppiato in fibra, centrato a 1576.29 nm, operante a temperatura ambiente e correnti di circa 70 mA, con accordabilità in frequenza circa 100 pm/K, 10 pm/mA (per un totale di alcuni nm) e potenza di emissione di circa 3 mW.
Il rivelatore scelto è un InGaAs PIN, il modello G10899-01K prodotto dalla Hamamatsu, operante a temperatura ambiente, con le seguenti caratteristiche: area attiva 1 mm di diametro, frequenza di taglio 45 MHz, D* di $5 \cdot 10^{12}$ cm·Hz$^{1/2}$/W, NEP $2 \cdot 10^{-14}$ W/Hz$^{-1/2}$ nella banda 0.5-1.7 μm.

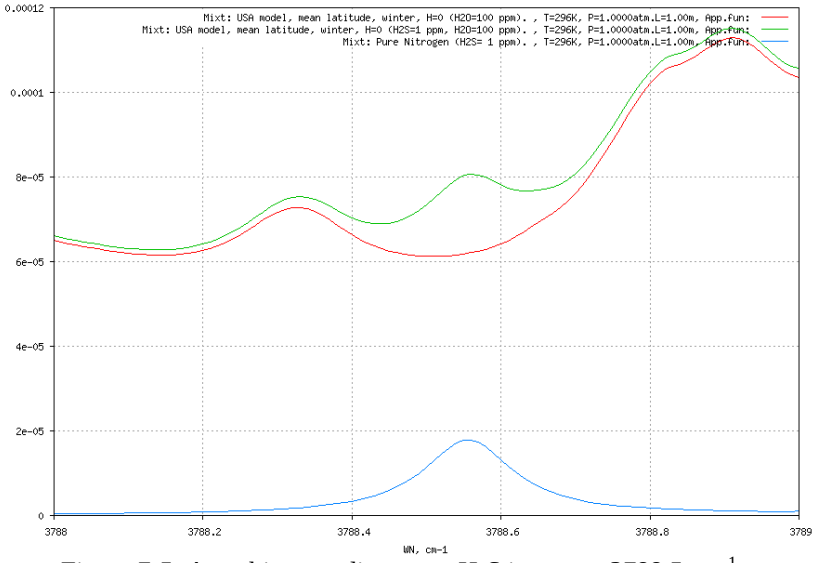


Figura 7-5: Assorbimento di acqua e H_2S intorno a 3788.5 cm^{-1}

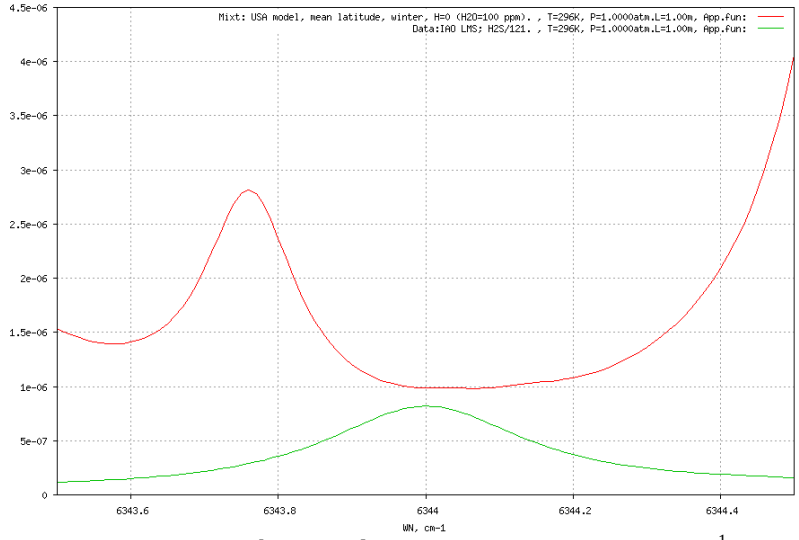


Figura 7-6: Assorbimento di acqua e H_2S intorno a 6344 cm^{-1}

Sulla fibra viene interposto un isolatore ottico Thorlabs, mod. IO-H-1550 APC (isolamento 35-40 dB), e la collimazione viene effettuata con un collimatore F240APC-C (diametro all'uscita 1.4 mm).

Gli specchi ad alta riflettività hanno un trattamento HR a 1560 nm (riflettività > 99.995%) e sono prodotti dalla CRD-Optics. Facendo riferimento all'Eq. 5-1, la lunghezza effettiva è 10 km.
Le figure Figura 7-5 e Figura 7-6 mostrano due delle righe di H_2S (1 ppm di H_2S in aria, con 100 ppm di acqua) presenti in queste regioni spettrali e che saranno oggetto dell'indagine spettroscopica.

7.3.2 2640 nm

Il laser è prodotto dalla Nanoplus – Nanosystems and Technologies GmbH. Le caratteristiche principali sono le seguenti: laser DFB centrato a 2639.57 nm, operante a temperatura ambiente e correnti di circa 100 mA, con accordabilità in frequenza di alcuni nm e potenza di emissione di circa 2 mW.
Il rivelatore scelto è un MCT prodotto dalla Vigo. E' un rivelatore fotovoltaico a banda larga, con D* di 10^{12} cm(Hz)$^{1/2}$/W nella banda 2-3.5 μm, operante a 190 K (raffreddamento termoelettrico). Il tempo di risposta è 15 ns. Gli specchi ad alta riflettività hanno un trattamento HR a 2.6 μm (riflettività > 99.98%) e sono prodotti dalla LohnStar Optics. Facendo riferimento all'Eq. 5-1, la lunghezza effettiva è 2.5 km.

7.3.3 Caratteristiche comuni alle due lunghezze d'onda

Per entrambe le lunghezze d'onda occorre accordare la lunghezza d'onda di emissione del laser nel modo corretto, ed interrompere l'ingresso della luce in cavità, così da registrare il tempo di decadimento. Quest'ultima operazione può essere effettuata utilizzando un modulatore acustoottico, mentre la variazione della lunghezza d'onda è ottenuta variando la corrente del laser.
In realtà, utilizzando opportunamente la rampa di corrente del laser è possibile compiere entrambe le operazioni. Nel seguito verrà spiegato come.
Supponiamo di eseguire una semplice spazzata in frequenza del laser, con una rampa lineare di corrente. La trasmissione della cella di assorbimento (vuota, o riempita con un gas inerte) si presenterà come in Figura 7-7. L'andamento in salita dei picchi di trasmissione è dovuto al fatto che il laser aumenta sia la lunghezza d'onda che la potenza, al crescere della corrente. I 300 MHz sono legati alla lunghezza della cavità, che è di 50 cm. Da questo segnale è possibile determinare a quali valori di corrente avviene la trasmissione. Per tutte le altre correnti la luce non crea un'onda stazionaria in cavità, e non c'è trasmissione.

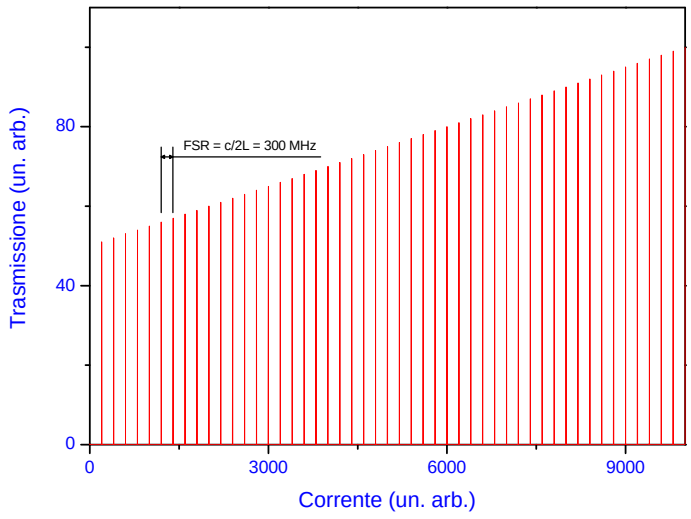


Figura 7-7: Trasmissione della cella di assorbimento (FSR = Free Spectral Range)

Dato che la finesse è molto alta, la larghezza dei picchi di trasmissione risulta dell'ordine delle decine di kHz, da confrontare con la larghezza in frequenza dell'emissione del laser, che è

dell'ordine del MHz. Questo vuol dire che la frequenza di emissione deve essere variata molto lentamente in prossimità delle trasmissioni, altrimenti non c'è il tempo di riempire la cavità, tempo dell'ordine delle decine di μs (il tempo di attraversamento di una cavità da 5 km è circa 17 μs). Inoltre questo vuol dire anche che di tutta la potenza del laser sono una frazione pari a "larghezza della cavità"/"larghezza del laser" riesce ad entrare, il resto viene buttato via.
Una volta riempita la cavità, la frequenza deve essere cambiata nel minor tempo possibile, per esempio portandola ad un valore intermedio tra una trasmissione e l'altra. Trascorso il tempo di misura (es. 140 μs, circa 8 tempi di transito, legato al segnale minimo digitalizzabile con 12 bit), si può cominciare l'attraversamento della trasmissione successiva. La Figura 7-8 mostra quale andamento con il tempo può avere la corrente, insieme con la trasmissione, per due picchi consecutivi.
Si vede che il tempo tra un picco e l'altro è circa 150 μs.
Il collo di bottiglia di questo procedimento è la possibilità di realizzare il salto di corrente che porta il laser fuori trasmissione.
Il generatore dell'Handyscope ha un tempo di refresh di 20 ns, quindi ampiamente entro quanto necessario. L'alimentatore del laser, invece, per proteggere il laser stesso, ha dei filtri passa basso per sopprimere i transienti.

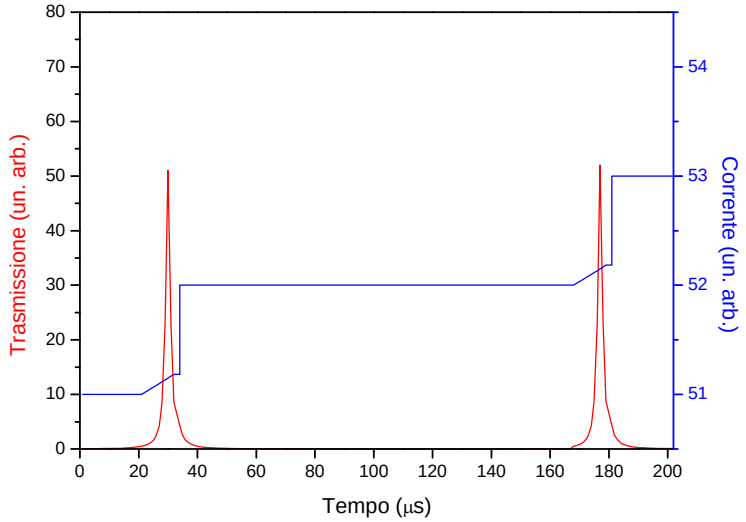


Figura 7-8: Andamento della trasmissione e della corrente nel tempo

Questi filtri devono essere modificati per permettere, una volta ricevuto un gradino di tensione, di convertirlo in un gradino di corrente. Una alternativa per risolvere qesto problema è quella di inserire un interruttore elettronico tra l'alimentatore ed il laser, che metta quest'ultimo in corto circuito come mostrato in Figura 7-9. In questo modo l'alimentatore continuerebbe a seguire la rampa originaria, ma il laser sarebbe spento, o almeno sottosoglia, in funzione della resistenza R_T, sempre in Figura 7-9. Mantenere il laser appena sottosoglia migliora la stabilità termica del laser stesso, rispetto allo spegnimento totale. Una volta misurato il decadimento della radiazione, l'interruttore verrebbe riaperto, riattivando il laser.
Questo metodo richiede una perfetta temporizzazione della chiusura e dell'apertura dell'interruttore, rispetto al trigger della rampa. La chiusura dell'interruttore può essere comandata da un trigger basato su comparatore tra il livello del segnale sul rivelatore ed un valore prefissato. In pratica, quando la potenza in uscita dalla cavità raggiunge il valore voluto, il laser viene spento. La durata della chiusura deve essere regolata sul tempo di acquisizione del segnale di CRD. A questo scopo possono essere utilizzati dei circuiti comprendenti uno o più integrati NE555, o sistemi similari.

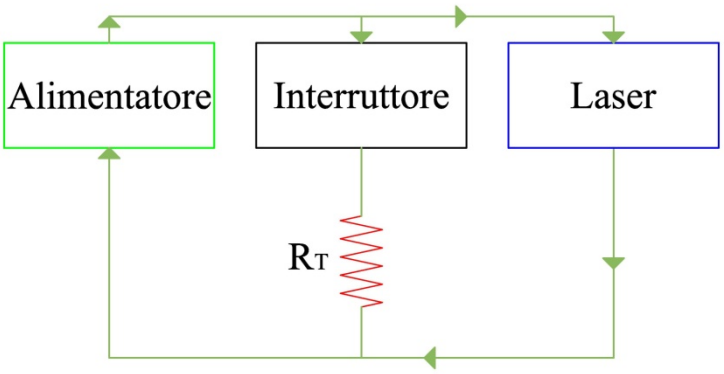


Figura 7-9: Circuito per lo spegnimento repentino del laser

Supponiamo inoltre che la cavità abbia una deriva in lunghezza dovuta alla temperatura. Ciascun picco si sposterà, rispetto al precedente, della stessa frequenza. Con la cella a disposizione, ed una variazione di temperatura di 10 °C, il cambio di distanza tra un picco e l'altro è 48 kHz. Se la spazzata in frequenza del laser è di 15 GHz, saranno compresi 50 picchi. La differenza di frequenza tra il primo e l'ultimo varierà di 2.4 MHz. Questo valore è maggiore della larghezza in frequenza del laser. Questo vuol dire che, se il primo tratto obliquo della rampa (Figura 7-8) corrisponderà ad un picco di trasmissione, da un certo punto in poi ciò non sarà più vero, ed occorrerà ridefinire la rampa. In realtà, un cambiamento di temperatura di 10 °C è estremamente difficile, mentre è realistico un cambiamento (nell'arco di poche ore) di 2 °C, il che porta ad una variazione massima inferiore a 0.5 MHz, valore sicuramente inferiore alla larghezza del laser. In questo caso, se i picchi cadono fuori dai tratti obliqui della rampa, basterà aggiungere un offset alla rampa generata, e tutti i picchi torneranno insieme alla temporizzazione corretta.

Con questi apparati prevediamo di realizzare misure di concentrazione secondo il seguente piano di attività:
1) caratterizzazione spettrale delle sorgenti: verifica della sintonizzabilità;
2) costruzione e allineamento delle cavità per il CRD, accoppiamento dei laser alle cavità;
3) gestione software della rampa per la scansione in frequenza;
4) misure di test su campioni di aria secca con concentrazione nota di H_2S (per esempio 1 ppm);
5) misura di un campione prelevato presso il sito di interesse e confronto con altri metodi di misura (spettroscopia THz).

Tabella 3: Cronoprogramma delle attività per questo apparato a partire dall'acquisizione

Attività/Mese	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	X								
2	X	X	X						
3			X	X	X				
4						X	X		
5							X	X	X

7.4 DOAS

Anche la tecnica DOAS può essere implementata con due sorgenti diverse. Esaminiamo i due casi.

7.4.1 Laser a matrice di diodi

L'apparato è formato dai seguenti componenti.

Il laser, prodotto dalla EOS Photonics, ha le seguenti caratteristiche:
Lunghezza d'onda centrale della banda di emissione: 7.8 μm
Accordabilità: tipicamente >100 cm^{-1}
Larghezza di emissione: ~10 MHz in modo CW, ~ 300 MHz in modo impulsato
Tempo di scansione dell'intero intervallo di accordabilità < 1 ms, dipende principalmente dalle caratteristiche dell'impulsatore
Il rivelatore principale, fornito dalla Daylight, è di tipo HgCdTe, raffreddato con un elemento Peltier a due stadi, con le caratteristiche seguenti:
Dimensioni dell'elemento attivo: 1x1 mm^2
Risposta spettrale: 4-12 μm
$D^* > 2.5 \cdot 10^9$ $cm \cdot Hz^{½}/W$
Tempo di salita: 3 ns
Accoppiamento: AC
Responsività: >2.500 V/W

Il rivelatore di riferimento è il modello PVI-4TE-10.6 della Vigo System, con queste caratteristiche:
Dimensioni dell'elemento attivo: 1x1 mm^2
Risposta spettrale: 4-12 μm
$D^* > 4 \cdot 10^9$ $cm \cdot Hz^{½}/W$
Tempo di salita: 3 ns
Accoppiamento: DC
Responsività (senza preamplificatore): > 0.7 A/W

Il circuito per il rapporto dei segnali dei due rivelatori è basato su integrati tipo l'ACF2101 e l'AD734, che consentono, con pochi componenti aggiuntivi, di effettuare il rapporto dei segnali in ingresso. Il primo è un integratore, che legge il segnale in uscita dal fotodiodo e lo mantiene in uscita per un tempo sufficientemente lungo, così da permettere al secondo, che è un divisore, di presentare il segnale al boxcar.

Il boxcar è della Stanford Research Systems, modello SR250. Ha un gate da 2 ns a 15 μs, può mediare fino a 10000 campioni, ed ha la possibilità della sottrazione del fondo (come descritto al par. 5.4.1).

Il lock-in è stato realizzato al LENS. È montato su una scheda in formato Eurocard, ha una frequenza di lavoro fino a 50 kHz.

Il campionatore è l'oscilloscopio Handyscope HS3.

Il computer è il FIT-PC 2i descritto al Par. 3.2.1.

Il campione è racchiuso in una cuvette come quella rappresentata nella Figura 7-10 di dimensioni 0.8 cm di lunghezza e di circa 7 mm^2 di sezione. Le finestre sono in CaF_2, senza coating sul lato interno, trattate antiriflesso su quello esterno. Infatti l'indice di rifrazione del CaF_2 a 7.8 μm è 1.355, quello del CCl_4, il solvente in cui verranno sciolte le diossine, è 1.424. La riflettività di questa interfaccia è $6 \cdot 10^{-4}$, il che rende superfluo il coating. All'esterno, invece, il coating è necessario. Dato l'alto indice di rifrazione del solvente è risultato poco conveniente utilizzare finestre a cuneo, per con le interfacce inclinate all'angolo di Brewster, perché le finestre si sarebbero trasformate in prismi di non facile realizzazione, e sia la geometria della cella che le procedire di allineamento, sarebbero risultate complicate. I due tubi a 90° tra loro, servono per il riempimento e lo svuotamento.

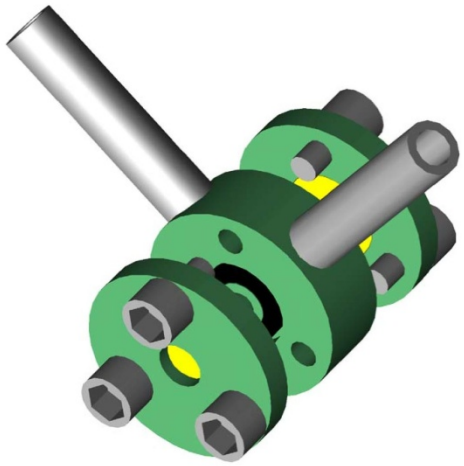


Figura 7-10: Vista esplosa della cuvette per le misure delle diossine

Ricordiamo che in questo caso è possibile lavorare sia con un boxcar (laser impulsati) sia con un lock-in (laser continui).

Con questo apparato prevediamo di effettuare misure su campioni di diossine disciolti in solventi, con le seguenti finalità, la cui tempistica è descritta nella Tabella 5:

1) Verificare l'effettivo spettro di assorbimento nel solvente, in presenza di diversi tipi di diossina
2) Determinare il livello effettivo di rumore strumentale e confrontarlo con il livello di segnale atteso nelle misure in campo
3) Determinare le criticità relative alla generazione del rumore strumentale (laser, ottica, elettronica, meccanica, acquisizione dati, software)
4) Operare sui vari componenti il sistema per ridurre il livello di rumore fino a portarlo il più vicino possibile al valore voluto
5) Iterare i punti 3) e 4)
6) Verificare con i partner le possibili modalità di misura in campo con funzionamento automatico, e determinare i sottosistemi hardware o software necessari alle misure

Tabella 4: Cronoprogramma delle attività per questo apparato a partire dalla realizzazione

Attività\Mese	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	X	X							
2		X	X	X					
3			X	X	X	X	X	X	X
4			X	X	X	X	X	X	X
6				X	X	X	X	X	X

7.4.2 Laser a banda larga

L'apparato è formato dai seguenti componenti.
Il laser utilizzato è prodotto dalla Daylight Solutions, in particolare il modello "Tunable mid-IR external cavity CW-PLS laser", che ha le seguenti caratteristiche:
Lunghezza d'onda centrale della banda di emissione: 7.8 μm
Accordabilità: minimo 70 cm^{-1}, tipicamente 100 cm^{-1}
Larghezza di emissione: <100 MHz in modo CW, ~ 1 cm^{-1} in modo impulsato
Tempo di scansione dell'intero intervallo di accordabilità < 1 s

Il rivelatore principale, fornito dalla Daylight, è di tipo HgCdTe, raffreddato con un elemento Peltier a due stadi, con le caratteristiche seguenti:
Dimensioni dell'elemento attivo: 1x1 mm^2
Risposta spettrale: 4-12 μm
D* > $2.5 \cdot 10^9$ $cm \cdot Hz^{½}/W$
Tempo di salita: 3 ns
Accoppiamento: AC
Responsività: >2.500 V/W

Il rivelatore di riferimento è il modello PVI-4TE-10.6 della Vigo System, con queste caratteristiche:
Dimensioni dell'elemento attivo: 1x1 mm^2
Risposta spettrale: 4-12 μm
D* > $4 \cdot 10^9$ $cm \cdot Hz^{½}/W$
Tempo di salita: 3 ns
Accoppiamento: DC
Responsività (senza preamplificatore): > 0.7 A/W

Il circuito per il rapporto dei segnali dei due rivelatori è come quello del paragrafo precedente, come anche i boxcar.

Il campionatore è l'oscilloscopio Handyscope HS3.

Il computer è il FIT-PC 2i descritto al Par. 3.2.1.

Il campione è racchiuso in una cuvette come quella del paragrafo precedente.

Con questo apparato prevediamo di effettuare misure su campioni di diossine disciolti in solventi, con le seguenti finalità, la cui tempistica è descritta nella Tabella 5:

7) Verificare l'effettivo spettro di assorbimento nel solvente, in presenza di diversi tipi di diossina
8) Determinare il livello effettivo di rumore strumentale e confrontarlo con il livello di segnale atteso nelle misure in campo
9) Determinare le criticità relative alla generazione del rumore strumentale (laser, ottica, elettronica, meccanica, acquisizione dati, software)
10) Operare sui vari componenti il sistema per ridurre il livello di rumore fino a portarlo il più vicino possibile al valore voluto
11) Iterare i punti 3) e 4)
12) Verificare con i partner le possibili modalità di misura in campo con funzionamento automatico, e determinare i sottosistemi hardware o software necessari alle misure

Tabella 5: Cronoprogramma delle attività per questo apparato a partire dalla realizzazione

Attività\Mese	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	X	X							
2		X	X	X					
3			X	X	X	X	X	X	X
4			X	X	X	X	X	X	X
6				X	X	X	X	X	X

7.5 THz

La regione dello spettro elettromagnetico genericamente indicata con la sigla THz (Tera Hertz, 10^{12} Hz) è quella compresa approssimativamente tra 0.3 THz (λ = 1000 μm) e 10 THz (λ = 30 μm). Fino a pochi anni fa, le sorgenti disponibili in questa regione erano, utilizzando tecnologie ottiche, i laser FIR (Far Infra-Red) a pompaggio ottico (4), e le sorgenti a differenza di frequenza (5), oppure, utilizzando tecnologie a microonde, vari oscillatori come gyrotron, orotron, carcinotron ed altri.
Recentemente sono stati sviluppati dei laser a cascata quantica che emettono direttamente nella regione del THz semplicemente grazie alla corrente di iniezione.
Queste sorgenti sono ancora in fase sperimentale, e non sono ancora disponibili a temperatura ambiente. Tuttavia, tra gli scopi del Progetto c'è quello di realizzare un laboratorio all'avanguardia, ed è un dato di fatto che l'H_2S abbia assorbimenti al confine di questa regione, ove sono disponibili dei laser che, grazie ad una collaborazione scientifica con la Scuola Normale Superiore di Pisa, possiamo sperimentare. Per questo motivo sono in programma misure in questa regione, da realizzarsi con dei laser QCL a cavità Fabry Perot (che, pur non assicurando un'emissione singolo modo, è tecnologicamente più semplice della DFB e garantisce una maggiore sintonizzabilità in frequenza) alla lunghezza d'onda di circa 91.7 μm (~109 cm^{-1}).
Questi laser operano a temperature criogeniche (tra 20 e 70 K), correnti di pompa intorno ad 1 A e hanno una potenza di emissione di alcuni mW. L'obiettivo è quello di rivelare un tripletto dell'H_2S, mostrato nella Figura 7-11, in una finestra dove l'assorbimento da parte dell'acqua e di altri gas presenti in atmosfera è molto limitato. Allo stato attuale è stato assemblato uno spettrometro con un QCL di prova (Figura 7-12) per verificare il corretto funzionamento del sistema di raffreddamento del laser e di rivelazione della radiazione. Il laser in questione ha un modo di emissione a 108.5 cm^{-1} e, in attesa del dispositivo finale disegnato ad hoc, può essere utilizzato per osservare la spalla di una delle righe di assorbimento dell'H_2S. Per adesso questo laser è stato acceso e calibrato, con una potenza di emissione stimata a circa 1 mW.
E' stato allestito uno spettrometro per misure di prova in assorbimento diretto su H_2O_2, che presenta alcune righe di assorbimento nella regione di emissione del laser, per la determinazione delle caratteristiche di stabilità e sensibilità del sistema. Per la rivelazione vengono impiegati rivelatori piroelettrici, che presentano un'ampia risposta spettrale (0.1–100 μm), una banda fino a 10 MHz e una D* di circa $2x10^7$ $cm(Hz)^{1/2}/W$ (misurata a 0.63 μm).

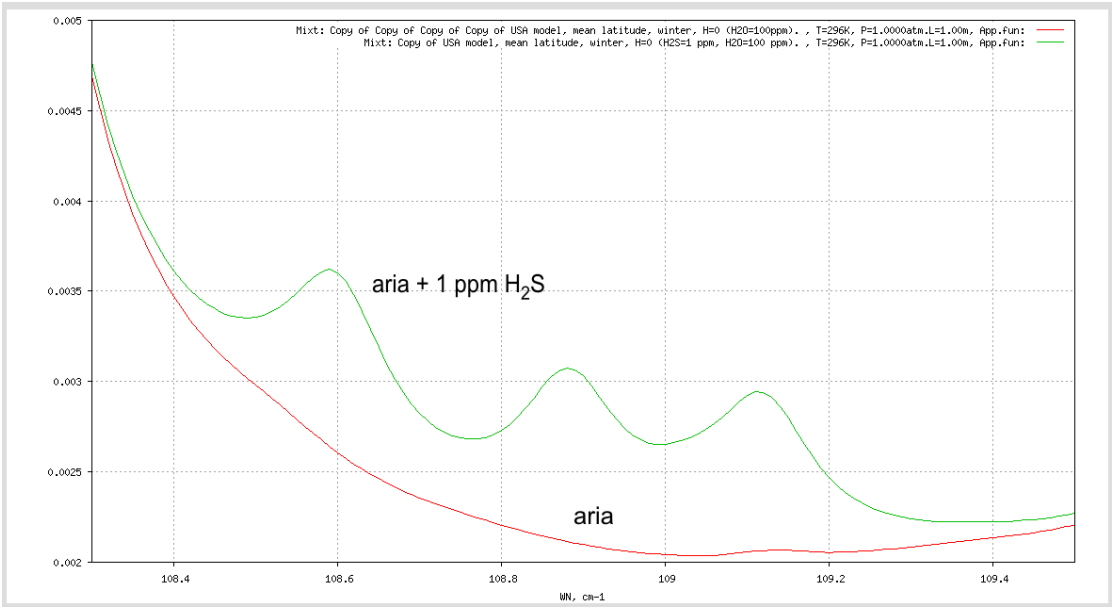


Figura 7-11: Tripletto dell'H_2S che sarà oggetto dello studio nella regione del THz. La concentrazione di H_2O è 100 ppm

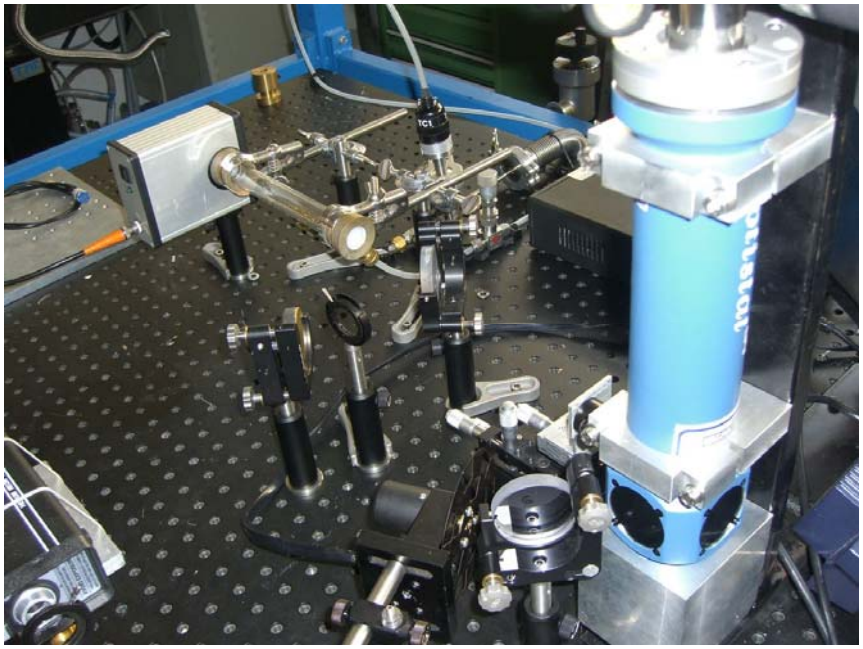


Figura 7-12: Apparato per le misure al THz. Il laser è nel criostato celeste in primo piano

Una volta realizzato l'apparato finale prevediamo di realizzare misure di concentrazione di H_2S secondo il seguente piano di attività:

1) calibrazione in frequenza della sorgente tramite l'osservazione spettroscopica e l'identificazione di righe molecolari di assorbimento;
2) misura della densità spettrale di rumore della sorgente;
3) determinazione del livello effettivo di rumore strumentale (sorgente+rivelatore) e confronto con il livello di segnale atteso per la misura;
4) misura di test su un campione di aria secca con concentrazione nota di H_2S (1 ppm o più);
5) misura di un campione prelevato presso il sito di interesse e confronto con altri metodi di misura (es. spettroscopia CRD, tecniche convenzionali).

Tabella 6: Cronoprogramma delle attività per questo apparato a partire dalla acquisizione

Attività/Mese	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	x	x							
2		x	x						
3			x	x	x				
4						x	x		
5								x	x

7.6 OPO

L'oscillatore ottico parametrico (OPO) in fase di realizzazione è stato progettato per emettere, in pratica senza soluzione di continuità, in un ampio intervallo di lunghezze d'onda che va da circa 2600 a 4200 nm. L'OPO si basa su un cristallo di $LiNbO_3$ ad inversione periodica dei domini ferroelettrici, stabilizzato in temperatura in un intervallo tra circa 25 °C e 180 °C. Il cristallo presenta sette diversi canali, ciascuno con un diverso periodo di inversione da 28.5 a 31.5 μm; ciascun canale permette di cambiare la lunghezza d'onda di lavoro variando la temperatura del

cristallo, come mostrato in Figura 7-13. L'OPO è pompato da una sorgente laser continua, che emette a 1064 nm, amplificata in fibra fino a un massimo di 10 W di potenza emessa. La cavità dell'oscillatore è risonante solo per il *signal* tra 1410 e 1800 nm, in corrispondenza del quale la lunghezza d'onda dell'*idler* varia tra 2600 e 4200 nm. In questo intervallo è prevista un'emissione di alcune centinaia di mW, da utilizzare secondo lo schema di rivelazione spettroscopica del Cavity Ring-Down Spectroscopy (Par. 5.3). Per assicurare la stabilità di emissione su un singolo modo la lunghezza della cavità dell'oscillatore può essere stabilizzata rispetto a una seconda cavità di riferimento. Sono allo studio anche schemi di stabilizzazione più raffinati, in modo da assicurare, oltre che l'emissione singolo modo, anche l'accuratezza assoluta della frequenza emessa. In questo caso si può utilizzare un pettine di frequenze ottiche (Optical Frequency Comb, OFC), stabilizzato rispetto a un riferimento assoluto. L'attuale sorgente di pompa è scarsamente accordabile in frequenza, non permettendo di effettuare scansioni di alcuni GHz, ma tale limitazione non costituisce una difficolta nel caso della CRDS. Tuttavia, nel caso sia necessario eseguire scansioni continue e veloci della lunghezza d'onda emessa, la sorgente di pompa può essere sostituita da una sorgente accordabile, per esempio un laser a diodo, fermo restando lo stadio di amplificazione in fibra.

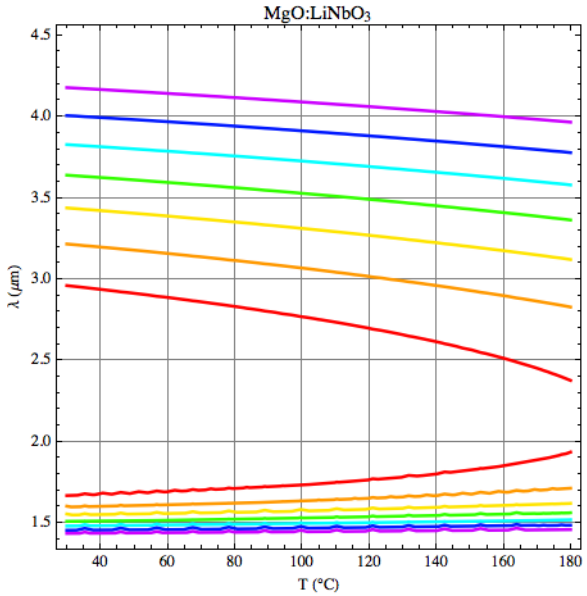


Figura 7-13: Curve di accordabilità dell'OPO pompato da una sorgente a 1064 nm in funzione della temperatura del cristallo. Ciascun colore si riferisce ad un diverso periodo di inversione presente nel cristallo. La regione ombreggiata corrisponde all'intervallo di risonanza del *signal* nella cavità.

Tabella 7: Cronoprogramma delle attività per questo apparato a partire dal completamento dell'assemblaggio.

Attività/Mese	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	x	x	x						
2		x	x	x					
3		x	x	x					
4					x	x			
5						x	x	x	x

Le attività previste dopo l'assemblaggio dell'OPO sono le seguenti (Tabella 7):

1. Caratterizzazione spettrale dell'OPO e ottimizzazione della soglia di oscillazione
2. Stabilizzazione della sorgente rispetto a un riferimento di frequenza

3. Progettazione e realizzazione della cella per CRDS
4. Test spettroscopici preliminari
5. Spettroscopia CRDS

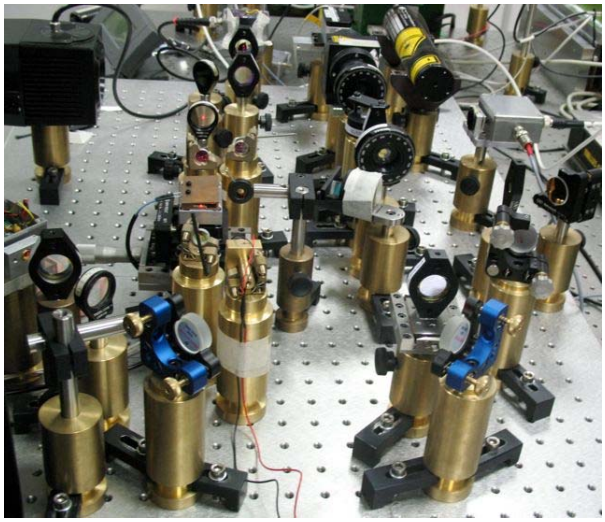


Figura 7-14: Oscillatore ottico parametrico attualmente in fase di assemblaggio nei laboratori dell'INO-CNR.

L'apparato, nel suo stato attuale, è mostrato nella Figura 7-14.

7.7 Rivelazione di diossine e PCB mediante sensori plasmonici in fibra ottica

Un sensore in fibra presenta enormi vantaggi per il basso costo, facile utilizzo e dimensioni assai ridotte. L'aspetto critico primo di uno spettrometro in fibra evanescente nel range delle telecomunicazioni sta nella disponibilità di sole transizioni di sovratono per molecole aventi legami C-H, e pertanto debolmente assorbenti. Per tale motivazione, si intende sviluppare una metodologia che combini opportunamente i vantaggi dei sensori in fibra ottica con le tecniche spettroscopiche di alta sensibilità, messe a punto nella prima fase di progetto. La spettroscopia in assorbimento è una tecnica analitica intrinsecamente molto potente che si basa sulla rivelazione della luce trasmessa da un campione molecolare (gassoso, solido o liquido) intorno ad una sua banda di assorbimento. La posizione in frequenza e l'intensità dell'assorbimento risonante contengono informazioni legate ai modi vibrazionali della specie chimica in esame e, quindi, ne rappresentano una sorta di impronta digitale. Ciò vale ovviamente anche per l'assorbimento in onda evanescente. Un'ulteriore variante dei metodi ottici in assorbimento può basarsi sull'effetto vantaggioso della risonanza plasmonica su superfici metalliche (Au, Ag e Cu), denominata "surface plasmon resonance" (SPR). Tali strutture, investite da radiazione elettromagnetica guidata all'interfaccia con un dielettrico, si comportano come antenne in prossimità delle quali le molecole risentono di un campo molto intenso. Nel sistema precedentemente descritto (Figura 5-11), depositando per evaporazione un coating metallico sul tratto evanescente della fibra interna alla cavità (FAB), l'onda evanescente stessa può eccitare un'onda plasmonica guidata all'interfaccia aria-metallo (6). L'interazione radiazione-materia avviene così tra il plasmone "risonante" (le frequenze dei plasmoni in metalli nobili coincidono tipicamente con quelle della luce nel vicino IR) ed il mezzo esterno (aria o acqua). Se nell'ambiente circostante è presente una sostanza debolmente assorbente, oppure in bassa concentrazione, l'effetto dell'assorbimento o della diffusione sulle perdite interne alla cavità è enormemente amplificato dall'interazione plasmonica. Per gli idrocarburi policiclici aromatici (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAH), ad esempio, un approccio di questo tipo si è dimostrato assai efficace per la determinazione mediante spettroscopia Raman della composizione di PAH

nelle acque marine in condizioni standard (7). Più recentemente sono stati realizzati direttamente in fibra sensori basati proprio su SPR in metalli nobili (8) (9) (10).
Dal momento che gli assorbimenti delle diossine e dei PCB (precursori dei TCDD e altrettanto tossici) sono estremamente deboli o pressoché inesistenti nel vicino IR, l'approccio che verrà intrapreso per una loro rivelazione efficace consisterà nel pre-trattare i coatings metallici con composti leganti specifici per le diossine (anticorpi monoclonali) e reperibili in commercio (11). La ditta giapponese "Yanaihara Inc.", di Tokyo, è disponibile a fornire anticorpi monoclonali IgG1 vs. diossina (la TCDD ovvero la più tossica ed abbondante) e anticorpi policlonali IgY vs. PCB (senza ancora specificare rispetto a quali congeneri). E' ovvio che un elemento di questo tipo si comporta da sensore essenzialmente rifrattivo. In tal modo, però, sarà possibile non solo accrescerne la sensibilità rispetto a sostanze specifiche disciolte in liquidi a bassa concentrazione, ma anche rendere la rivelazione altamente selettiva nei riguardi della molteplicità di specie eventualmente presenti. La selettività è infatti il principale punto critico nella quantificazione delle diossine in un campione ignoto. La letteratura sui sensori SPR a superficie *funzionalizzata* conferma la possibilità di misurare concentrazione minime pari a 0.1 ng/ml e 2 ng/ml, rispettivamente per diossine (TCDD) e PCB (6) (11). Parallelamente, è oramai ampiamente dimostrata l'efficacia dei sensori SPR in fibra ottica per applicazioni di analisi chimica e biologica (10). Rispetto allo stato dell'arte dei sensori plasmonici in fibra ottica, il sistema proposto è potenzialmente in grado di raggiungere una sensibilità migliore poiché fa uso di strutture risonanti e metodi di rivelazione a basso rumore. La rivelazione potrà basarsi su una misura di perdita intracavità, come per il CRDS, dal momento che queste dipendono anche dall'indice di rifrazione *visto* del plasmone. D'altra parte, anche una misura puramente "interferometrica" è possibile, dal momento che la posizione in frequenza delle risonanze è influenzata fortemente dalle condizioni esterne. Inoltre la possibilità di operare con una sorgente ad ampio spettro (comb) potrà offrire nuovi spunti allo sviluppo di schemi di rivelazione alternativi. Pertanto, saranno oggetto principale degli studi futuri la fabbricazione dell'elemento sensibile e la determinazione dell'approccio più utile all'analisi di diossine. In particolare, il pretrattamento metallico e la funzionalizzazione delle fibre evanescenti potranno presentare difficoltà tecniche inattese. Mentre le performance reali del sistema di analisi potranno dipendere criticamente dalla procedura di prelievo e trattamento del campione effettuata a monte.

8 Conclusioni

Come si può evincere dalla trattazione precedente, il Laboratorio Fisico-Spettroscopico, oggetto dell'Obiettivo Operativo 3, sviluppa ed utilizza quattro tecniche diverse (CRD, DOAS, tecniche derivative e sensori ad onda evanescente), con vari tipi di sorgente (laser nel vicino infrarosso DFB in propagazione libera ed in fibra, laser quantum cascade nel medio e lontano infrarosso, sia singoli che in matrici, oscillatori parametrici).
Alcune sorgenti sono consolidate, altre sono appena divenute disponibili (il Progetto è praticamente il primo cliente della Ditta derivante da uno spin-off dell'Università di Harvard per le matrici di QCL).
In tutti i casi, le tecniche sono spinte fino al limite estremo, utilizzando soluzioni innovative dal punto di vista dell'elettronica e del processamento dei segnali.
Riteniamo quindi che sia stato pienamente raggiunto lo scopo dell'O.O. 3, che era quello di realizzare un laboratorio all'avanguardia, in grado di gestire al meglio sia i problemi inerenti il Progetto SIMPAS, che altri analoghi che potranno manifestarsi in futuro, costituendo un punto di riferimento per le attività toscane in questo campo.

9 Bibliografia

1. **B.G. Lee, J. Kansky, A.K. Goyal, C. Pflügl, L. Diehl, M.A. Belkin, A. Sanchez, F. Capasso.** Beam combining of quantum cascade laser arrays. *Opt. Expr*. 2009, Vol. 17, p. 16216-16224.
2. **Lee B.G., Belkin M.A., Pflügl C., Diehl L., Zhang H.A., Audet R.M., MacArthur J., D.P. Bour, S.W. Corzine, G.E. Höfler, and F. Capasso.** DFB Quantum Cascade Laser Arrays. *IEEE J. Quant. Electr.* 2009, Vol. 45, p. 554-565.
3. **H.-P. Loock, J.A. Barnes, G. Gagliardi, R. Li, R.D. Oleschuk, H. Wächter.** Absorption detection using optical waveguide cavities (cover article). *Can. J. Chem.* 2010, Vol. 88, p. 401–410.
4. **M. Inguscio, N. Ioli, A. Moretti, F. Strumia and F. D'Amato.** Heterodyne of Optically Pumped FIR Molecular Lasers and Direct Frequency Measurements of New Lines. *Appl. Phys. B.* 1986, 40, p. 165-169.
5. **G. Gagliardi, S. Viciani , M. Inguscio , P. De Natale, C. Gmachl, F. Capasso, D.L. Sivco, J.N. Baillargeon, A.L. Hutchinson, and A.Y. Cho.** Generation of tunable far-infrared radiation with a quantum cascade laser. *Optics Letters.* 2002, Vol. 27, p. 521-523.
6. **Homola, J.** Surface PlasmoResonance Sensors for Detection of Chemical and Biological Species. *Chem. Rev.* 2008, Vol. 108, p. 462-493.
7. **H. Schimdt, et al.** Detection of PAHs in seawater using surface-enhanced Raman scattering (SERS). *Marine Polllution Bullettin.* 2004, Vol. 49, p. 229-234.
8. **M. Piliarik, J. Homola, Z. Manìkova, J. Ctyroky.** Surface plasmon resonance sensor based on a single-mode polarization-maintaining optical fiber. *Sens. Act. B.* 2003, Vol. 90, p. 236-242.
9. **R. Slavìk, J. Homola, J. Ctyroky, E. Brynda.** Novel fiber optic sensor based on surface plasmon resonance. *Sens. Act. B.* 2001, Vol. 74, p. 106-111.
10. **A. Abdelghani, N. Jaffrezic-Renault.** SPR fibre sensor sensitised by fluorosiloxane polymers. *Sens. Act. B.* 2001, Vol. 74, p. 117-123.
11. **M. Shimomura, Y. Nomura, W. Zhang, M. Sakino, K.-H. Lee, K. Ikebukuro, I. Karube.** Simple and rapid detection method using surface plasmon resonance for dioxins, polychlorinated biphenylx and atrazine. *Anal. Chim. Acta.* 2001, Vol. 434, p. 223-230.