

MOLAB INSTRUMENTATION: EQUIPMENT DESCRIPTION

FACILITY NAME: CNR-ICCOM

INSTRUMENT NAME + MANUFACTURER

LIBS Mobile System (MODi): Marwan Tecnology

OVERVIEW:

Il CNR-ICCOM offre accesso a Modi' (Mobile Dual-Pulse Instrument) per l'analisi chimica dei materiali con la tecnica Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). Il sistema LIBS è adatto per realizzare una mappatura multi-elementare sia a livello micro che macro di superfici, in modo micro-invasivo. Inoltre, è possibile ricavare analisi tridimensionali: senza cambiare punto di misura da un'acquisizione alla successiva, si possono campionare nuovi strati di materiali sotto la superficie in modo sequenziale (risoluzione di circa 2 μm). Per migliorare le prestazioni, è presente nel sistema Modì una configurazione a doppio impulso. Un metodo proprietario per l'analisi degli spettri LIBS permette di realizzare le misure senza necessità di materiali di riferimento, superando l'effetto matrice, uno dei più importanti limiti per quanto riguarda la fattibilità e l'accuratezza delle misurazioni quantitative LIBS. Per l'analisi qualitativa e semi-quantitativa sono disponibili anche approcci non lineari di tipo statistico (ANN - SOM - PCA). Le informazioni elementari che si possono ricavare sono di grande interesse per le applicazioni nelle Scienze per i Beni Culturali e in particolare per applicazioni archeometriche, ma anche per lo studio di quadri o affreschi o bronzi, ecc ...

Qui di seguito è riportata una breve descrizione di LIBS strumentazione disponibile nella piattaforma MOLAB.

TECHNICAL DETAILS:

Macro-LIBS System

Lo strumento è equipaggiato con un laser a doppio impulso Q-Switched (Nd-YAG, $\lambda = 1064 \text{ nm}$), che permette di realizzare due impulsi collineari con un'energia di circa 60 mJ per impulso in 10 ns, fino ad un massimo grado di ripetizione di 10 Hz. Il ritardo tra gli impulsi può essere variato da 0 μs (configurazione a singolo impulso) a 60 μs . L'uso del doppio impulso permette di ottenere un considerevole aumento nell'intensità di emissione delle linee spettrali. I due fasci laser sono focalizzati sulla superficie del campione usando una lente di focale 10 cm; il diametro dello spot è intorno ai 300 μm . La radiazione di plasma è raccolta usando una fibra ottica ed analizzata con un doppio spettrometro (AvaSpec Dual-channel Fiber Optic Spectrometer) della Avantes, che copre simultaneamente un intervallo spettrale da 190 a 415 nm (con una risoluzione spettrale di 0.1 nm) e tra 390 e 900 nm (risoluzione 0.3 nm). Le analisi sono realizzate all'interno di un'apposita camera di misura (15 x 10 x 15 cm), in ogni caso il sistema è equipaggiato anche con un braccio articolato per raggiungere le zone di misura più difficili.

Micro-LIBS scanning

Il sistema di scanning micro-LIBS presenta la stessa configurazione del sistema Macro-LIBS, ma, grazie all'uso di un obiettivo da microscopio 10X e riducendo la potenza dei fasci laser con appositi filtri è possibile realizzare mapping multi-elementali con uno spot del diametro di 7 μm . In questa configurazione, MODì è accoppiato con un microscopio Zeiss (Axioscope A1) e con un sistema motorizzato di slitte. Un software dedicato è utilizzato per la ricostruzione delle mappe multi-elementali.



Figura – Analisi LIBS in situ di una statua di bronzo (Il “Grifo” Pisa)

FURTHER READING:

- Agrosi, G., Tempesta, G., Scandale, E., Legnaioli, S., Lorenzetti, G., Pagnotta, S., ... Lezzerini, M. (2014). Application of Laser Induced Breakdown Spectroscopy to the identification of emeralds from different synthetic processes. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 102, 48–51. doi:10.1016/j.sab.2014.10.012
- D’Andrea, E., Pagnotta, S., Grifoni, E., Legnaioli, S., Lorenzetti, G., Palleschi, V., & Lazzerini, B. (2015). A hybrid calibration-free/artificial neural networks approach to the quantitative analysis of LIBS spectra. *Applied Physics B*, 118(3), 353–360. doi:10.1007/s00340-014-5990-z
- Foresta, A., Anabitarte García, F., Legnaioli, S., Lorenzetti, G., Díaz Pace, D., Pardini, L., & Palleschi, V. (2012). LIBS analysis of twelve bronze statues displayed in the National Archaeological Museum of Crotona. *Optica Pura Y Aplicada*, 45(3), 277–286. doi:10.7149/OPA.45.3.277
- Legnaioli, S., Lorenzetti, G., Pardini, L., Cavalcanti, G. H., & Palleschi, V. (2014a). Applications of LIBS to the analysis of metals. *Springer Series in Optical Sciences*. doi:10.1007/978-3-642-45085-3-7
- Legnaioli, S., Lorenzetti, G., Pardini, L., Cavalcanti, G. H., & Palleschi, V. (2014b). Double and multiple pulse LIBS techniques. *Springer Series in Optical Sciences*. doi:10.1007/978-3-642-45085-3-5
- Pagnotta, S., Grifoni, E., Legnaioli, S., Lezzerini, M., Lorenzetti, G., & Palleschi, V. (2015). Comparison of brass alloys composition by laser-induced breakdown spectroscopy and self-organizing maps. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 103-104, 70–75.

doi:10.1016/j.sab.2014.11.008

- Pardini, L., El Hassan, A., Ferretti, M., Foresta, A., Legnaioli, S., Lorenzetti, G., ... Palleschi, V. (2012). X-ray fluorescence and laser-induced breakdown spectroscopy analysis of Roman silver denarii. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 74-75, 156–161. doi:10.1016/j.sab.2012.06.016
- Rasmussen, K. L., Tenorio, A. L., Bonaduce, I., Colombini, M. P., Birolo, L., Galano, E., ... Gunneweg, J. (2012). The constituents of the ink from a Qumran inkwell: new prospects for provenancing the ink on the Dead Sea Scrolls. *Journal of Archaeological Science*, 39(9), 2956–2968. doi:10.1016/j.jas.2012.04.041
- Tofanelli, M., Pardini, L., Borrini, M., Bartoli, F., Bacci, A., D'Ulivo, A., ... Palleschi, V. (2014). Spectroscopic analysis of bones for forensic studies. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 99, 70–75. doi:10.1016/j.sab.2014.06.006

Referente: Stefano Legnaioli (s.legnaioli@pi.iccom.cnr.it)