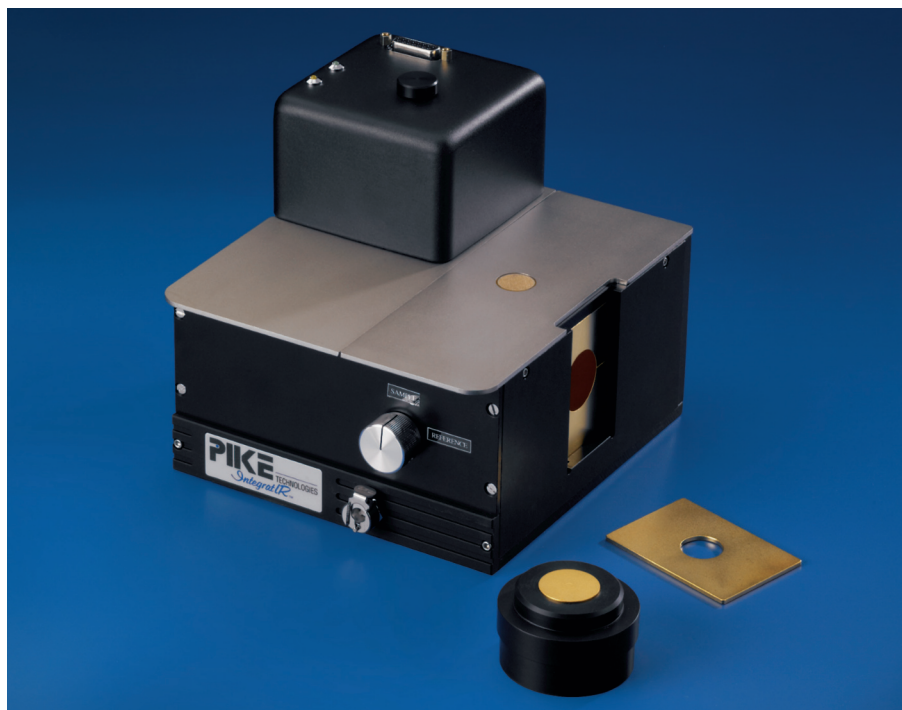


# Risparmio energetico: analisi ottiche e termiche sui nuovi materiali

Alida Donizetti \*

\* Hellma Italia S.r.l.

Grazie a una nuova generazione di sfere integratrici di produzione della Pike Technologies Inc., predisposte per alloggiamento nel comparto campioni di tutti i modelli di FT-IR sul mercato, si eseguono analisi quantitative su campioni emissivi e diffusivi in modo non distruttivo. Hellma Italia, distributore accreditato sul territorio italiano, ha realizzato installazioni interessanti per applicazioni innovative



Gli accessori per misure di riflettanza in Spettroscopia IR sono basati sulla focalizzazione del raggio incidente sul campione in analisi. Per ottenere il miglior rapporto segnale rumore (SNR), il raggio focalizzato deve produrre una immagine molto piccola sul campione, che può essere più facilmente rifocalizzata sul rivelatore. Per poter misurare la luce riflessa a un angolo maggiore, il set up ottico deve consentire di proiettare sul detector solo una piccola area del campione. Questo arrangiamento ottico è molto efficace su un campione microscopicamente omogeneo. Nel caso in cui il campione sia temporaneamente rimosso e, successivamente riposizionato, il raggio focalizzato ne illuminerà una porzione diversa, producendo variazioni fra una misura

e la successiva. Questo fenomeno è chiamato "errore di inserzione" perché gli spettri ottenuti risultano lievemente diversi ogni qualvolta il campione è riposizionato. Alcuni campioni naturali o industriali sono disomogenei perché costituiti da miscele di diverse sostanze oppure perché le dimensioni delle particelle costituenti sono simili al diametro del raggio incidente. In tal caso se il diametro dello spot luminoso fosse maggiore e la luce riflessa potesse essere raccolta, si potrebbe ottenere uno spettro più rappresentativo. Altri campioni producono uno scattering multi direzionale. Per esempio, fibre avvolte su un mandrino sono altamente orientate, non solo macroscopicamente, come filamenti unidirezionali, ma anche microscopicamente, essendo le molecole orientate all'interno della

fibra stessa; un tale campione, posizionato su un accessorio per riflettanza, produrrà risultati diversi in funzione dell'angolo dal quale il detector lo "visualizzerà". Quando la riflettanza totale deve essere misurata in modo riproducibile, per esempio per quantificare la concentrazione di un ingrediente minore, solo sistemi ottici isotropici, insensibili alla direzionalità, possono essere utilizzati. In aggiunta, in alcuni casi, è richiesta non solo la riflettanza a un angolo solido ma quella prodotta in tutte le direzioni al fine di caratterizzare correttamente il campione. La maggior parte degli accessori per riflettanza misurano a un angolo fisso oppure ad angoli variabili, più a meno ampi. Per rilevare la riflettanza totale prodotta dai campioni, è invece necessaria una sfera integratrice.

La sfera integratrice consente:

- Misura efficiente di riflettanza diffusa e speculare combinate.
- Rilevazione uniforme della riflettanza anche quando il campione è disomogeneo.
- Rilevazione isotropica della riflettanza anche nel caso di campioni che riflettono in direzioni preferenziali.
- Misura della riflettanza assoluta (con sfere integratrici dedicate).

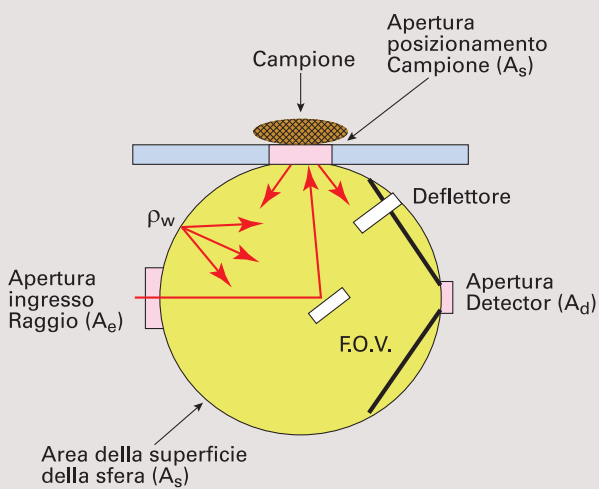
Riflettometri basati su sfere integratrici sono finalizzati a risolvere le necessità applicative che richiedono quanto sopra elencato.

## Ottiche della sfera integratrice

Le sfere integratrici sono camere altamente riflettenti. Posizionate in prossimità del campione, ne raccolgono la luce riflessa/emessa/trasmessa. La superficie interna riflettente favorisce riflessioni multiple della luce raccolta, prima che sia visualizzata dal detector. Il nome "sfera integratrice" si riferisce

a una delle funzioni principali dell'accessorio, quella cioè di integrare spazialmente il flusso luminoso proveniente dal campione in analisi. A dispetto di una lunga storia di sviluppo e ingegnerizzazione, nuove applicazioni e ulteriori sviluppi continuano tutt'oggi: i progressi teorici, nell'elettronica, nella qualità dei detector e soprattutto le nuove applicazioni guidano il progredire degli studi. Il componente principale dell'accessorio è costituito da una sfera cava con superficie interna altamente riflettente. La superficie deve approssimare quanto più possibile il dispersore Lambertiano ideale: la luce che illumina la superficie della sfera deve essere dispersa uniformemente in tutte le direzioni e l'intensità della luce dispersa è proporzionale al coseno dell'angolo di osservazione. Il raggio infrarosso proveniente dall'interferometro è direzionato, attraverso un'apertura di ingresso, sul campione in analisi che è a sua volta collocato sopra l'"apertura campione". Il campione può

essere a diretto contatto con la sfera o separato dalla stessa da una sottile finestra trasparente all'infrarosso. Il detector è collocato vicino alla sfera in modo tale da poter visualizzare la sfera a un ampio angolo solido. Al fine di aumentare l'isotropia (non-direzionalità) della luce rilevata, il detector non è direttamente in linea con la vista del campione. Un piccolo deflettore, altamente riflettente e disperdente, è montato nella sfera in modo da bloccare la prima riflessione proveniente dal campione ed evitare che raggiunga il detector. Una sfera ben progettata prevede che il campione sia vicino al cuore ottico della sfera in modo da raccogliere la riflettanza emisferica completa ( $2\pi$  steradiani). Una finestra frapposta fra sfera e campione, ancorché funzionale per molte applicazioni (quali l'analisi di campioni in polvere), produce una maggiore distanza sfera-campione, riducendo la riflettanza emisferica a largo angolo. La sfera integratrice per Medio IR progettata e prodotta da Pike



Geometria Ottica di una Sfera Integratrice

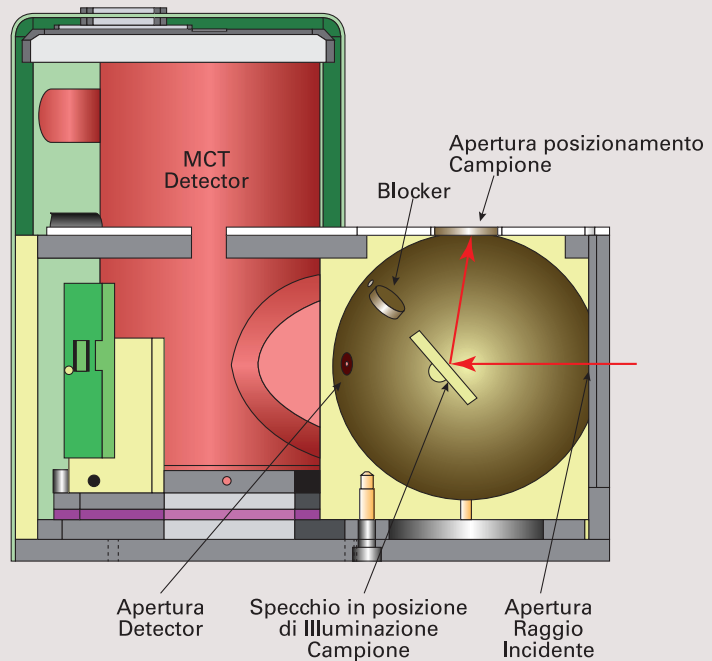
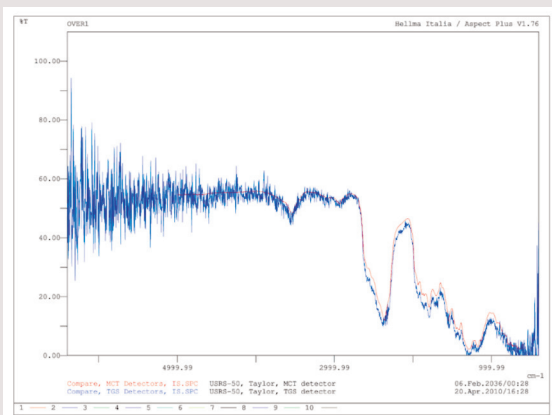
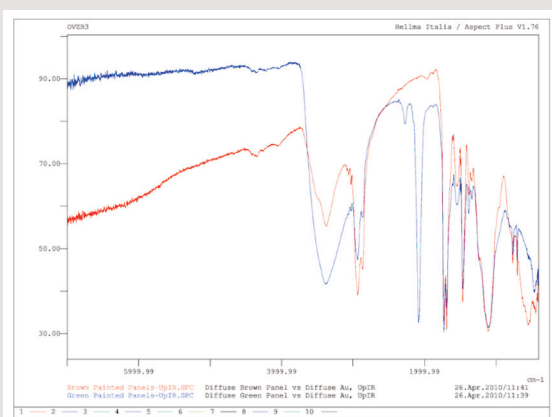


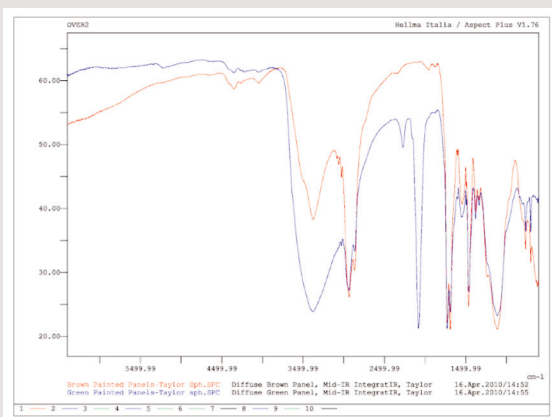
Fig. 2 - Schema Ottico della Sfera Integratrice PIKE per Medio IR con Detector MCT.



**Fig. 3- Comparazione fra utilizzo di detector MCT e TGS con Mid-IR IntegratIR.**



**Fig.4- Spettri di riflettanza diffusa di pannelli con rivestimenti superficiali. Accessorio Up-IR di PIKE per riflettanza diffusa a specchi ellissoidali – Informazioni Spettrali.**



**Fig.5- Spettri di riflettanza diffusa di pannelli con rivestimenti superficiali. Accessorio Mid-IR IntegratIR, sfera integratrice. Informazioni Spettrali e valori quantitativi di riflettanza.**

Technologies ha un rivestimento interno dorato Lambertiano, garantendo le massime prestazioni possibili.

## Energia residua della sfera

È definita dal rapporto fra luce che colpisce il detector e luce in ingresso. Più la superficie della sfera è prossima alla riflettanza ideale, maggiore sarà l'energia passante. Le aperture per detector, raggio luminoso e campione costringono a rimuovere parte della parete della sfera con diminuzione dell'energia residua: minori dimensioni delle aperture per raggio in ingresso e uscita producono una maggiore energia residua. La sfera ottimale sarà quindi quella che garantirà un equilibrio corretto fra design ottico funzionale e prestazioni. L'energia residua può essere espressa dalla formula:

$$\tau = \frac{A_d}{A_s} \chi \frac{\rho_w}{\rho_{w,avg}}$$

Dove  $A_d$  è l'area del detector,  $A_s$  quella della sfera,  $\rho_w$  è la riflettanza della parete emisferica,  $\rho_{w,avg}$  è la riflettanza media della parete della sfera. L'energia residua è tanto più elevata quanto più la portata di luce che arriva al detector è incrementata dalle riflessioni multiple. In altre parole la sfera integratrice ha la funzione di aumentare il segnale del detector acquisendo la luce e, se la superficie interna è sufficientemente riflettente, favorendo riflessioni multiple fino a illuminare il rivelatore. Il fattore utilizzato per esprimere questo "gain" è chiamato fattore moltiplicativo della sfera (M) ed è funzione delle riflettanza della parete ( $\rho_w$ ) e della proporzione fra l'area totale delle aperture e la superficie della sfera (f):

$$M = \frac{\rho_w}{1 - \rho_w(1 - f)}$$

La luminosità della sfera, a parità di flusso luminoso in ingresso, è dipendente dalla riflettività della parete, dal rapporto fra le aree di aperture/sfera e dalla dimensione della superficie della sfera:

$$L_s = \frac{\Phi_i}{\pi A_s} \frac{\rho_w}{1 - \rho_w(1 - f)}$$

Dove  $\Phi_i$  è il flusso luminoso in ingresso e  $A_s$  è l'area della superficie della sfera che è funzione del diametro della stessa: la formula mostra quindi che una sfera più piccola è più luminosa di una a diametro superiore

$$L_s \sim \frac{M}{D^2}$$

Il diametro della sfera non potrà comunque essere diminuito eccessivamente poiché anche le dimensioni del campione dovrebbero esserlo proporzionalmente. Nelle applicazioni tipiche in Spettroscopia, il diametro ottimale della sfera è influenzato dalla dimensione del raggio proveniente dallo strumento FT-IR e dalle dimensioni tipiche del campione (da 3 a 25mm). Nella pratica, il diametro ottimale della sfera adatta a essere integrata in un accessorio per medio IR è fra 2" e 4", in modo da equilibrare le influenze dei parametri sopra elencati. Le dimensioni delle aperture devono essere mantenute entro il 5% per avere un'energia residua ottimale. La riflettanza della parete deve essere fra il 95% e il 99%, producendo un valore di gain della sfera fra 10 e 13.

## Sfere Integratrici per il Medio IR

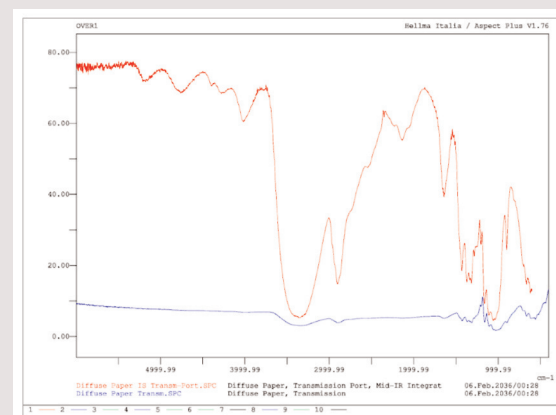
Come premesso, misure nel medio IR per mezzo di sfere integratrici consentono di risolvere problematiche applicative altrimenti inaffrontabili. Tuttavia, l'energia residua delle sfere per medio IR risulta più ridotta se confrontata a sfere per le regioni del Vis e del NIR. Per ristabilire un buon valore di SNR e per non introdurre limitazioni nell'estensione del campo spettrale, Pike Technologies ha implementato il proprio accessorio "Mid-IR IntegratIR" con un detector MCT ad alta efficienza e a banda larga. Pike Technologies produce anche un accessorio a sfera integratrice per il NIR, accessorio che è compatibile con tutte le marche e i modelli di

spettrometri NIR sul mercato: la trattazione di quest'ultimo esula dallo scopo del presente articolo ma informazioni e applicazioni sono disponibili in letteratura e presso Hellma Italia. La MidIR- IntegratIR è un accessorio con sfera integratrice e detector integrato, predisposto per utilizzo nel comparto campioni di tutte le marche e modelli di FT-IR sul mercato. Consente misure di riflettanza diffusa con geometria di illuminazione a 8 gradi e raccolta della riflettanza emisferica (180 gradi), cioè dell'intera riflessione diffusa del campione in analisi. Il campione è posizionato orizzontalmente sulla sfera, senza alcuna necessità di manipolazione o preparazione, consentendo misure non invasive. I valori di riflettanza sono ottenuti contro un riferimento dorato; se normalizzate contro uno standard certificato, tracciabile metrologicamente a uno standard primario, possono essere convertiti in letture di riflettanza assoluta. La possibilità di eseguire misure secondo Taylor, cioè utilizzando un riferimento interno senza spostamento del campione in analisi, consente inoltre la correzione degli errori introdotti con la metodologia di misura in "substitution" (comunque possibile con l'accessorio) che prevede la rimozione del campione per posizionare al suo posto il reference dorato. La sfera ha infine una slitta laterale che può alloggiare dei campioni monati su supporto 3" x 2", per misure in

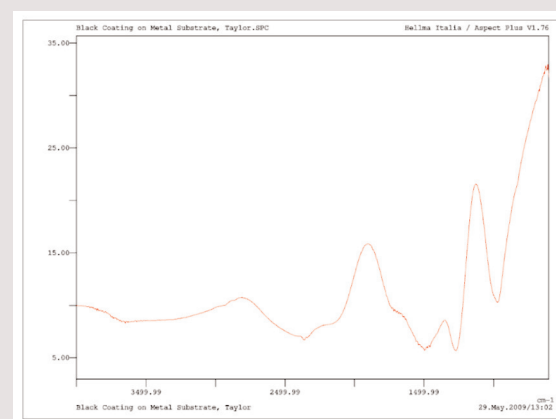
trasmissione diffusa. La perdita di energia residua, causata dalla geometria off-axis, necessaria per garantire la rilevazione di riflettanza isotropa, è compensata dalla presenza del detector MCT che ristabilisce un SNR eccellente.

## Applicazioni

Le principali applicazioni per le quali Mid-IR IntegratIR è strumento pressoché insostituibile sono le caratterizzazioni quantitative di molti materiali con i più diversi rivestimenti superficiali, per i quali le misure di riflettanza spettrale e/o emissività spettrale emisferica e ancora quelle di trasmissione diffusa tramite sfera, si traducono in definizione qualitativa probante delle caratteristiche tecnologiche degli stessi. Esempio ne sono le misure su materiali utilizzati nell'ambito aerospaziale, campioni altamente diffusivi non trattabili, nuovi materiali in studio nell'ambito della ricerca dei sistemi di sostegno trasparenti per utilizzo in edilizia, selezionati secondo i nuovi criteri di risparmio energetico. Studi al riguardo sono ora in corso presso ENEA Casaccia, all'interno di un ampio progetto di studio di substrati vetrosi. Per quanto attiene alle misure di trasmittanza diffusa effettuate in sfera, sono fondamentali per studi su materiali parzialmente trasmissivi e diffusivi: la carta ne è un esempio perfetto. Da ultimo, la Mid-IR IntegratIR è da poco utilizzata da uno dei centri



**Fig. 6- Overlay di uno spettro della carta ottenuto per mezzo della trasmissione diretta e un secondo effettuato con sfera integratrice, in trasmittanza diffusa: il secondo spettro è in grado di fornire informazioni molto più dettagliate sul campione.**



**Fig.7- Misure quantitative di emissione su un campione con substrato metallico e rivestimento superficiale altamente assorbente.**

Mid-ir integratir - struttura e specifiche	
Diametro sfera	3"
Superficie interna	Oro Lambertiano a elevate prestazioni
Angolo di illuminazione campione	8 gradi
Apertura raggio in ingresso	Diametro 28.3 mm
Specchio illuminazione campione	Diametro 25.4 mm
Apertura detector	Diametro 6.4 mm
Posizione apertura detector	25 gradi off axis dal raggio
Detector	MCT, mid band, 4 x 4 mm
LW Spectral range	550 cm-1
Blocker	Diametro 12.7 mm
Apertura campione	Diametro 18 mm
Posizioni di campionamento	Riflettanza, trasmissione diffusa
Metodi di campionamento	"Substitution" e "Taylor"
Dimensioni accessorio	175 mm L, 180 mm P, 157 mm H (escludendo base e supporto per lo strumento FT-IR)

di ricerca ENI per lo studio delle caratteristiche termiche di materiali sperimentali per il solare termodinamico. Per quest'applicazione, la sfera integratrice è stata equipaggiata con un sistema di riscaldamento e termostatazione del campione in analisi, di cui si devono verificare le alte capacità di assorbimento nel solare e la pressoché nulla emissività nella regione IR. Gli specialisti di Hellma Italia saranno lieti di approfondire le applicazioni brevemente illustrate a chi ne fosse interessato.

© RIPRODUZIONE RISERVATA