

Abstract

Un laser a 1064 nm, con doppio impulso di durata in nanosecondi, è stato utilizzato per generare sott'acqua il plasma ed il segnale LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy).

Con la tecnica LIBS sono stati analizzati sott'acqua diversi campioni solidi anche con superficie rugosa; i materiali esaminati corrispondono a quelli ritrovabili nei siti archeologici sottomarini, con lo scopo di riconoscere in-situ gli oggetti di valore per una successiva estrazione o restauro sul posto. I risultati qui ottenuti dimostrano la fattibilità nel riconoscere con LIBS le leghe preziose e quelle di rame, e di distinguerle da altri materiali comuni come ad esempio il ferro. Sui bronzi sommersi, sono state ottenute anche delle analisi quantitative che consentono la datazione dei reperti. Inoltre è possibile distinguere i marmi dalle rocce calcaree comuni.

Allo scopo di aumentare la sensibilità della tecnica LIBS applicata sott'acqua, è stata definita una procedura per l'acquisizione e l'elaborazione dei dati, chiamata "filtraggio degli spettri". Questa procedura ha permesso di aumentare il rapporto segnale-rumore per un fattore 4 sui campioni solidi e sui sedimenti sommersi, e per un fattore 7 nel caso delle analisi delle impurità nell'acqua.

Le misure LIBS sono state effettuate anche sui sedimenti in acqua; in questo caso, le onde d'urto generate dal laser causano la formazione di una densa nube di particolato appartenente al sedimento. Queste particelle scatterano sia la radiazione laser sia quella del plasma e spesso inducono la formazione del plasma sopra la superficie esaminata. A causa delle forti oscillazioni nella posizione e nei parametri del plasma, è stato possibile ottenere delle analisi quantitative solo dopo un'appropriata selezione degli spettri con parametri del plasma simili. Questa selezione è stata basata sulla distribuzione spettrale dell'emissione continua del plasma. L'importanza di questi risultati riguarda la possibilità di misurare in-situ la composizione superficiale dei sedimenti, utile ad esempio per l'esplorazione dei laghi subglaciali e per il monitoraggio dell'inquinamento dei fondali di laghi, fiumi e mari.

Infine, le analisi LIBS sono state condotte sulle impurità dell'acqua, considerando tre elementi: Mg, Mn e Cr. Inizialmente, per il Mg è stato ottenuto il limite di rilevamento di 0.21 ppm; in seguito è stato notato che per le energie intermedie d'impulsi laser la soglia di rilevamento LIBS si riduce per un ordine di grandezza corrispondente a 33 ppb per il Mg, 390 ppb per il Mn e 920 ppb per il Cr. È anche stato studiato l'effetto matrice nelle analisi LIBS. Risulta che l'aggiunta di qualsiasi impurità all'acqua distillata causa un allungamento del plasma e di conseguenza una riduzione dell'energia accoppiata nel punto focale. Questo effetto è responsabile per la veloce saturazione delle curve di calibrazione e per l'aumento della soglia di rilevamento con la salinità dell'acqua.

Nella parte finale di questa tesi, sono state studiate le cause per l'aumento del segnale LIBS per le energie intermedie d'impulsi laser. La formazione del plasma e della bolla di vapore sono stati monitorati tramite Mie scattering, la tecnica fotografica e gli spettri LIBS. Contemporaneamente, sono stati monitorati l'energia e la forma d'impulsi laser; è stato notato che la riduzione del ritardo tra il primo trigger del Q-switch, applicato per ridurre l'energia laser, risulta nella formazione d'impulsi multipli. I risultati più importanti qui ottenuti sono i seguenti: un'efficiente e localizzata formazione del plasma e della bolla di vapore ha un limite superiore di energia laser; gli impulsi di energia più elevata causano un allungamento del plasma e la formazione di multiple sferiche bolle di vapore lungo il passaggio del fascio laser; queste bolle scatterano la radiazione d'impulsi laser successivi applicando una sequenza di impulsi a bassa energia prima dell'ultimo impulso, sia il plasma sia la bolla sono ben localizzati e la bolla è più espansa; la presenza di un piccolo impulso prima dell'ultimo (analitico per LIBS) è responsabile di un fortissimo incremento nell'accoppiamento laser-bolla e, quindi, per una estremamente intensa emissione del plasma secondario.

Nelle sperimentazioni qui descritte, è stata usata una singola sorgente laser applicando due trigger esterni per il Q-Switch. Gli impulsi multipli sono stati ottenuti riducendo il ritardo del primo trigger, in modo di operare vicino alla soglia laser, inducendo le oscillazioni di rilassamento.

Paroli chiave: laser, LIBS, plasma, acqua, bolla, sedimenti

Abstract

Double-pulse, nanosecond laser excitation at 1064 nm was applied to generate plasma underwater and to perform Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS).

By LIBS technique, different solid samples also having rough surfaces, were analyzed underwater. The materials considered are those that can be found in marine archaeological parks, in view of in-situ recognition of the materials/objects valuable for extraction or in-situ restoring. The obtained results demonstrate that both precious alloys and copper-based alloys can be clearly identified and distinguished from other common materials such as iron. On the submerged bronze samples, also quantitative analysis were obtained, allowing the approximate object dating. Furthermore, it was possible to distinguish by LIBS marble materials from common calcareous rocks.

In order to improve the LIBS signal underwater, a procedure for multi-shot signal acquisition and processing was developed, here called spectral filtering. This procedure allowed to increase Signal-to-Noise Ratio up to a factor 4 on the immersed solid or soft samples, and up to a factor seven in bulk liquid analyses.

LIBS was also applied for analyses of immersed sediments. In such case, the laser-induced shock waves creates a dense particle cloud above the analyzed soft material, which scatter the laser and plasma radiation, and sometimes induce the breakdown formation above the analyzed surface. Due to strong shot-to-shot variations of the plasma location and properties, quantitative analyses were obtained only after developing an additional data filtering procedure. The latter regards automatic selection and summing only the spectra with similar plasma properties, identified through spectral distribution of the plasma continuum. An importance of this work is related to a possibility to measure in-situ the composition of top sediment layers, interesting for sub-glacial lake exploration and pollution detection of sea or river bottoms.

The last step in underwater LIBS analyses regards liquid impurities, where three elements were considered: Mg, Mn and Cr. The initially obtained detection limit for Mg in pure water was 0.21 ppm. Successively, it was observed that for mid laser pulse energies a tenfold reduction of the LIBS detection limits occurs, corresponding to 33 ppb for Mg, 390 ppb for Mn and 920 ppb for Cr. The influence of the matrix effect, i.e. liquid impurities and water salinity on the LIBS signal was also studied. It was found that any solute addition to pure water progressively elongates the plasma and this effect causes the reduction of the laser radiation coupled to the focal point. As a consequence, calibration curves show fast saturation and the detection limits increase with water salinity.

In the final part of this dissertation, the reasons for the LIBS signal improvement at mid laser pulse energies were investigated. The underwater plasma and bubble formation was studied by Mie scattering on laser-induced bubbles, by a fast and conventional photography, as well as from the spectral (LIBS) analyses. Contemporary, the pulse energies and shape were always monitored and it was observed that at low first pulse energies, obtained by reducing delay of the first Q-switch trigger, a multi-pulse sequence was present. The most important here obtained results can be summarized in the following: efficient; localized plasma and gas bubble formation in water (and other liquids) has an upper laser energy limit; higher energy pulses lead to the plasma elongation and formation of multiple spherical bubbles along the beam path, which scatter the incoming radiation from the successive laser pulse; by using a sequence of low-energy multi-pulses before the last laser pulse, both the plasma and gas bubble remain well localized and the bubble highly expanded; presence of a small pulse before the last one (analytical pulse for LIBS) is responsible for a tenfold increase in its coupling to the bubble, thus to an extremely intense secondary plasma emission.

In all the experimentations here reported, a single laser source was used by applying two external Q-Switch triggers to produce two laser pulses during a single lamp flashing. Multi-pulse sequence was obtained by reducing the first Q-Switch trigger delay to operate close to the population inversion where the relaxation oscillations occur.

Keywords: laser, LIBS, plasma, water, bubble, sediments