



Per esplorare nuovi confini

di Cristiana Bernini

Ormai da tempo 'evasa' dalle mura dei laboratori di ricerca universitari, la spettroscopia Raman trova oggi svariate applicazioni in molteplici settori industriali, anche grazie alla possibilità di accoppiamento con altre tecniche analitiche.

RENISHAW
apply innovation

Gruppo inglese nato nel 1973, Renishaw è attualmente presente con una trentina di filiali in tutto il mondo. L'azienda si configura come costruttore di riferimento di strumenti per il settore della metrologia e della spettroscopia industriale. Strutturata in diverse divisioni (prodotti CMM, sistemi di digitalizzazione, tastatori per macchine utensili, strumenti di misura e calibrazione, encoder di posizione, stili per sonde e spettroscopia Raman), si presenta come società in continua evoluzione: "Nonostante il momento notoriamente poco positivo - asserisce Roberto Rivetti, managing director della filiale italiana - la filosofia resta quella di continuare a investire, anche in maniera pesante, con l'apertura di nuove sedi in diversi Paesi, ciò che permette all'azienda di essere sempre più vicina alla propria committenza, e con investimenti in ricerca e sviluppo e implementazione della produzione che si aggirano intorno al 19% del fatturato: una percentuale

significativa, che poche realtà si possono permettere.

D'altra parte, nel Gruppo vige la convinzione che i momenti di crisi, in cui resta il tempo per 'pensare', siano i più appropriati per mettere a punto innovazioni tecnologiche e strategie atte a rilanciare la gamma produttiva e l'immagine aziendale." Inaugurata nel 1989, la struttura italiana, con la presenza di tutti i responsabili di linee di prodotto, ricalca da vicino quella della casa madre, fatta eccezione per la produzione, che è centralizzata e realizzata esclusivamente negli stabilimenti del Regno Unito.

"Nella nostra sede - continua il manager - commercializziamo la strumentazione e forniamo assistenza e supporto tecnico e applicativo ai clienti. Questa è, forse, l'attività più importante, che ci consente l'affermazione sul mercato come interlocutori privilegiati dei nostri committenti."

Un importante supporto alla ricerca

Per quanto riguarda il comparto chimico, la produzione Renishaw più interessante è la gamma di prodotti per spettroscopia, inclusi microscopi



Microscopio Raman modello inVia

Raman, spettrometri compatti per il controllo di processo, laser a diodi e rilevatori CCD di ultima generazione.

"La divisione che si occupa di strumentazione Raman - afferma Roberto Rivetti - opera dal 1990.

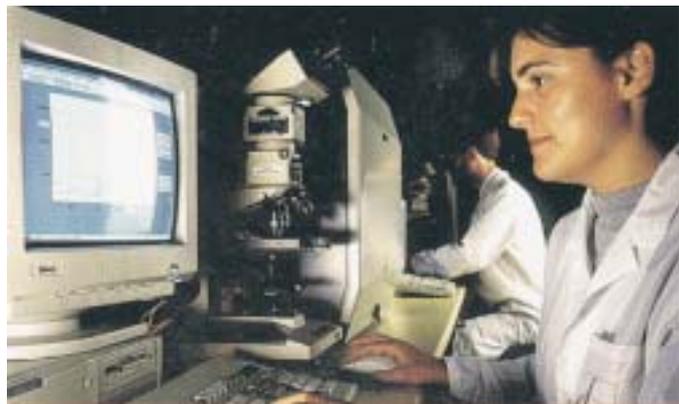
Per due anni è stata portata avanti la fase di ricerca e nel 1992 è stato commercializzato il primo strumento. Da quel momento l'evoluzione è stata continua e caratterizzata da progressi scientifici e tecnologici che ci piace pensare abbiano 'rivoluzionato' il settore, migliorando la tecnica e rendendola più facilmente fruibile.

Le ripercussioni avute in ambito commerciale hanno confermato, ancora una volta, l'importanza di essere all'avanguardia e di investire in ricerca e sviluppo." Per addentrarci maggiormente nel merito della strumentazione Raman e delle sue possibili applicazioni, lasciamo la parola a Riccardo Tagliapietra, sales technical support - spectroscopy products. "In ambito spettroscopico, la più importante innovazione è stata introdotta da Renishaw nell'agosto del 2002, con la presentazione del microscopio Raman modello inVia, che associa alle peculiarità di sensibilità e stabilità tecnica che caratte-



La sede italiana di Renishaw

Intervista



Analisi in laboratorio e sul campo



rizzavano la strumentazione precedente, un livello di automazione e una facilità di utilizzo uniche.

Il nostro obiettivo dichiarato è, d'altra parte, quello di rendere la tecnica Raman usufruibile da qualsiasi laboratorio, al pari di quanto è accaduto per la spettroscopia infrarossa.

Ripercorrendone la storia, infatti, la tecnica Raman, pur essendo conosciuta dagli anni '30-'40, ha per lungo tempo trovato un'applicazione limitata a causa di alcune difficoltà intrinseche. Ovviamente, negli anni, sono stati sviluppati nuovi strumenti, quali detector in grado di rilevare il segnale Raman, notoriamente molto debole, e filtri che hanno permesso di compattare gli strumenti stessi.

Rimanevano, tuttavia, problematiche che i 'ramanisti' conoscono molto bene e che sono legate alla scelta delle righe di eccitazione da utilizzare per i diversi campioni, in modo da evitare possibili interferenze.

Il problema del cambio-laser implicava, però, il riallineamento che, in passato, veniva effettuato manualmente, con la conseguenza che precisione e ripetibilità della misurazione

ne dipendevano fortemente dall'abilità dello spettroscopista.

Nel tempo, si è passati progressivamente a sistemi semiautomatici, poi automatici e quindi motorizzati, come il modello inVia e, ancor più, l'ultimo nato in ordine di tempo: l'inVia Reflex, che prevede le funzioni di autoallineamento, autocalibrazione e autovalidazione."

Completa motorizzazione, ma non solo...

Come accennato, una delle principali problematiche legate alla strumentazione Raman è l'allineamento del laser. Riccardo Tagliapietra illustra come il sistema inVia Reflex possa risolvere automaticamente il problema: "La preoccupazione di un possibile minimo disallineamento, imputabile a cause diverse, non può essere esclusa e la possibilità di disporre di uno spettroscopio con ottiche completamente motorizzate, in grado di effettuare l'autoallineamento rappresenta un notevole plus.

Oltre, ovviamente, a permettere di ottenere prestazioni superiori in spettroscopia standard, il migliorato allineamento che ne deriva costituisce una condizione necessaria per fare spettroscopia confocale.

Tale modalità operativa trova il suo sbocco principale laddove è indispensabile una risoluzione spaziale molto elevata, come nell'industria dei semiconduttori, dove si lavora a livello sub-microscopico ed è indispensabile operare nell'ordine dei micron." "L'autovalidazione delle prestazioni - continua il tecnico - è un'altra importante caratteristica del nostro sistema.

Uno strumento che deve lavorare non solamente in un laboratorio di ri-

cerca applicata, ma anche a fianco di una linea di produzione deve essere ottimizzato non solamente dal punto di vista della qualità dello spettro, ma anche della velocità di realizzazione dello stesso.

L'autovalidazione delle performance permette, appunto, di abbreviare i tempi di analisi. L'efficienza della misura dipende, altresì, dalla calibrazione dello strumento.

Disporre di uno spettroscopio in grado di autocalibrarsi consente, per esempio, di effettuare misure molto precise sugli stress indotti.

Parliamo ancora una volta di studi sui semiconduttori, ma anche sui materiali ceramici, quali quelli utilizzati per realizzare protesi ortopediche, che devono supportare notevoli stress." Le tre funzioni citate, che contraddistinguono il modello inVia Reflex rispetto ai precedenti della produzione Renishaw, sono sicuramente importanti per i laboratori universitari, ma risultano ancor più fondamentali per la ricerca applicata all'industria. "Basti pensare - ribadisce Riccardo Tagliapietra - a un laboratorio di chimica farmaceutica, dove le problematiche sono molteplici e la correttezza dei risultati riveste, evidentemente, un'importanza strategica: disporre di uno strumento che, innanzi tutto, si svincoli dalla soggettività dell'operatore (testi da solo, lavorando in larga parte senza l'intervento dell'operatore) limitando quindi una delle componenti dell'errore sistematico di misura, e che permetta di associare e conservare insieme al risultato dell'analisi il proprio stato di funzionamento e di calibrazione, garantisce l'attendibilità e la riproducibilità delle misure."



Microscopio Raman modello inVia Reflex

Nuove frontiere di analisi

“Buona parte del nostro lavoro - aggiunge Roberto Rivetti - è finalizzato a facilitare la vita all'utilizzatore.

Ovviamente, ciò comporta un forte impegno da parte nostra nella ricerca e nello sviluppo delle soluzioni più idonee per le diverse applicazioni. L'obiettivo è fornire uno strumento che possa essere adattato alle specifiche esigenze, anche economiche, del cliente: la configurazione-base, che ha un costo limitato, può essere implementata fino alla massima, in un periodo temporale qualsiasi. Questo modo di operare consente inoltre all'utilizzatore che già possiede una nostra macchina di usufruire delle innovazioni tecniche e degli accorgimenti che, sviluppati successivamente, possono migliorare le prestazioni dello strumento e facilitarne l'utilizzo.

Tale opportunità è sicuramente importante, ma non è il solo fattore determinante: ciò che fa veramente la differenza tra la nostra strumentazione Raman e quella di altri competitor è la possibilità di realizzare degli accoppiamenti con altre tecniche analitiche, aprendo nuove porte e consentendo applicazioni particolari.”

Alcuni esempi? Li illustra Riccardo Tagliapietra: “Molta parte della ricerca e degli investimenti Renishaw sono stati indirizzati allo studio dei possibili accoppiamenti del Raman con altre tecniche analitiche.

L'ultima e più importante combinazione in ordine di tempo è l'accoppiamento della spettroscopia Raman

con la microscopia a scansione elettronica. Il SEM (scanning electron microscopy) è una delle tecniche principe utilizzate per fare imaging sia su materiali che su tessuti biologici. Purtroppo, pur offrendo immagini dal contrasto e dalla profondità di campo insuperabili, il SEM non può dare la caratterizzazione molecolare. Normalmente viene fatta l'analisi elementare, ma il Raman offre un'opportunità in più: introducendo nella camera SEM una fibra single mode, possiamo eccitare il campione con una risoluzione spaziale di un micron, raccogliere radiazioni Raman e analizzarle con il nostro spettrometro, ottenendo proprio la caratterizzazione molecolare.

Le prospettive dell'accoppiamento delle due tecniche sono molto interessanti, inoltre, si deve considerare che i due strumenti - SEM e spettroscopia Raman - possono funzionare autonomamente e che la nostra tecnologia (dopo un opportuno studio di fattibilità) può essere accoppiata anche a modelli meno recenti di microscopi a scansione elettronica.

Per il momento il parco macchine che abbiamo installato è estremamente ridotto, ma da quando, in tempi recentissimi (la commercializzazione del sistema risale a sei mesi fa), abbiamo lanciato sul mercato tale opportunità, la mole di richieste che ci è pervenuta è veramente notevole. D'altra parte era prevedibile: rispondiamo alla domanda che da sempre assilla coloro che effettuano analisi di microscopia elettronica, ovvero 'Come faccio a capire cos'è ciò che vedo?' Penso che la possibilità di dare una soluzione a tale quesito sia fondamentale. Un altro interessante accoppiamento che siamo



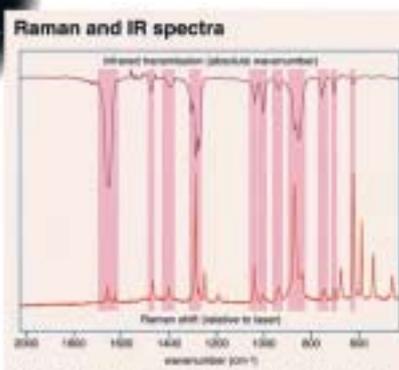
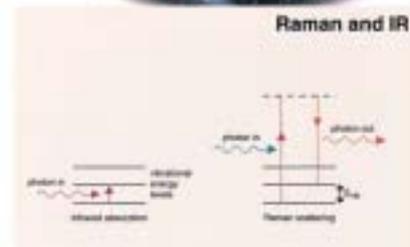
Sistema integrato Raman/AFS/SNOM

in grado di effettuare è quello tra Raman e IR. Si tratta di due tecniche complementari: entrambe di tipo vibrazionale, danno lo stesso tipo di informazione, ma poiché le regole di selezione sono differenti, bande presenti negli spettri Raman non compaiono in quelli IR e viceversa.

Inoltre, lo spettro IR nelle zone a lunghezza d'onda al di sotto dei 500 nm risulta piuttosto confuso, mentre quello Raman è molto più distinto.

Le due tecniche, quindi, si completano e consentono di effettuare analisi nello stesso punto, cosa particolarmente utile quando si deve studiare un campione che si sospetta disomogeneo. Al pari della precedente, anche questa proposta sta avendo un notevole riscontro, inoltre, qualsiasi strumento Renishaw, anche se non recente e non predisposto al momento dell'acquisto, può essere accessorizzato in modo da consentire l'accoppiamento con uno spettrometro IR. Integrare le differenti tecniche analitiche è, come dicevamo, un punto di forza della nostra azienda. In questo senso, è stato formalizzato un accordo con la compagnia di bandiera israeliana Nanonics Imaging (produttrice di sistemi modulari AFM/SNOM) per la realizzazione di un sistema integrato Raman/AFS/SNOM.

La combinazione di una tecnica di imaging, l'AFM, di una spettroscopia nel campo prossimo, la SNOM, e della microscopia Raman consente di ottenere risultati significativi soprattutto nello studio di polimeri, semiconduttori, materiali ceramici e tessuti biologici, permettendo di arrivare a risoluzioni spaziali dell'ordine delle decine di nanometri, superiori a quelle raggiungibili con l'utilizzo del solo Raman (che può arrivare al



Intervista

micron, avendo un limite fisico dovuto alla lunghezza d'onda utilizzata per eccitare le molecole).

Quelle citate rappresentano le tre più importanti integrazioni tra tecniche differenti che siamo in grado di proporre e che suscitano il maggior interesse tra la nostra committenza.”

Le 'belle arti' ringraziano

Le applicazioni della spettroscopia Raman sono molteplici e il nostro interlocutore cita alcune perizie particolarmente importanti che l'azienda è stata chiamata a eseguire: “Una delle applicazioni più interessanti dei nostri spettrometri Raman è nel comparto dei beni culturali.

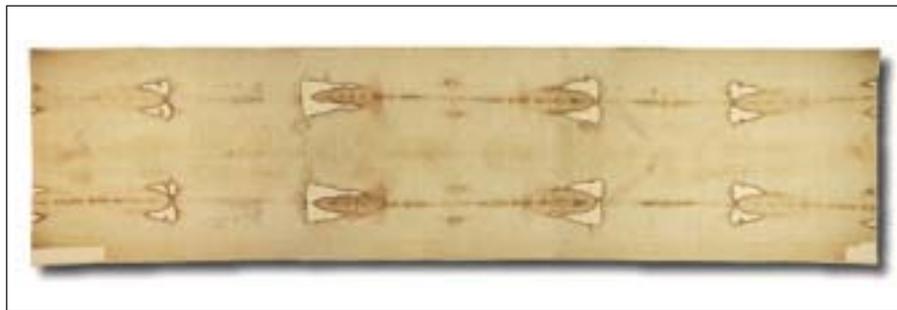
In tale ambito siamo sovente chiamati a fare analisi molto particolari, delicate e importanti.

Tra le tante mi piace menzionare l'esperienza vissuta a Torino, dove siamo stati coinvolti nello studio della Sacra Sindone, per la quale erano ovviamente richieste analisi non lesive e particolarmente delicate. L'occasione è stata la separazione del telo sindonico dalla tela d'Olanda, che era stata cucita sul retro della Sindone dopo il danno subito nell'incendio avvenuto nel 1534 presso il monastero di Chambéry. L'operazione è stata effettuata per esaminare la parte posteriore del telo sindonico e per verificare che non persistessero fenomeni combustivi.

Non posso riportare i risultati delle analisi, di proprietà della Santa Sede e della Curia di Torino, ma l'esperienza è stata sicuramente emozionante, oltre che importante e complessa dal punto di vista scientifico, avendo peraltro richiesto lo studio e



Analisi in situ della Croce degli Zaccaria



Il telo sindonico

il confronto con altri teli d'epoca analoghi. Tra le altre applicazioni, sempre in ambito religioso, posso citare l'analisi effettuata sulla Croce degli Zaccaria, conservata presso il museo del Tesoro della Cattedrale di Genova. Si tratta di una reliquia, perché all'interno delle teche è conservata parte della presunta croce di Cristo, si dice il punto in cui era appoggiato il capo. È una croce in oro tempestata di pietre, di cui siamo stati chiamati a verificare l'autenticità. Infatti, al tempo delle crociate i vescovi avevano venduto parte delle pietre originali per finanziare gli eserciti. Anche questa è stata un'esperienza interessante, realizzata con una delle poche tecniche che permettono di andare a caratterizzare in situ i beni culturali. Lo strumen-

to utilizzato è infatti portatile: compatto, semplice da trasportare, non richiede allineamenti e può analizzare svariati oggetti, dalle pietre, fino ad arrivare a pigmenti, lacche, marmi e leganti. Tale spettroscopio, che affianca la strumentazione 'principe' da laboratorio, è indispensabile per effettuare gran parte della diagnostica in ambito dei beni culturali, dal momento che molto spesso le sovraintendenze non permettono di prelevare l'oggetto, sia per ragioni artistiche, sia, soprattutto, per motivi di conservabilità e di assicurazione, non potendo trascurare il caso che una pittura murale è ben difficilmente asportabile, anche se i frammenti possono sempre essere prelevati e portati sotto il microscopio per un'analisi più approfondita.”

La spettroscopia Raman in pillola

Tecnica non invasiva e non distruttiva, la spettroscopia Raman si basa sulla interazione radiazione-materia.

In particolare, la radiazione emessa da un fascio laser interagisce con i moti roto-vibrazionali delle molecole con la conseguente riemissione di luce a lunghezze d'onda diverse da quella incidente.

Lo spettro che si ottiene fornisce una impronta digitale della molecola in esame, permettendone l'identificazione.

Negli anni, lo strumento - costituito essenzialmente da una sorgente laser nel visibile, da un campionatore (microscopio o sonda) per inviare il fascio laser sul campione e raccogliere il segnale Raman, da un sistema per separare quest'ultimo dalla componente dovuta alla diffusione Rayleigh e da un sistema di rivelazione, attualmente costituito da rivelatori a matrici di diodi CCD, che hanno sostituito i sistemi a fotomoltiplicatore, offrendo maggior sensibilità, una corrente di buio quasi nulla, nonché la riduzione del tempo di acquisizione dello spettro - ha subito numerosi miglioramenti.

Una gamma più vasta di laser, sistemi avanzati di filtrazione ottica, numerosi accessori, maggior automazione e un'evoluzione del software hanno reso più semplice l'utilizzo dello spettroscopio e ampliato notevolmente il campo delle applicazioni.