



Ivan Sirena¹, Massimo Fedel¹, Lorenzo Cocola²,
Giuseppe Tondello³

¹IFN-CNR, Padova

²CISAS-UNIPD, Padova

³DEI, Università di Padova

ivan.sirena@dei.unipd.it

MISURA DI CO₂ CON SPETTROSCOPIA LASER: UN AFROMETRO ELETTRONICO

Si descrive la realizzazione ed il funzionamento di un misuratore di concentrazione e pressione del gas CO₂ all'interno di bottiglie di vino e di bevande gassate. Il dispositivo utilizza la tecnica TDLAS (Tuneable Diode Laser Absorption Spectroscopy) con un laser VCSEL funzionante a 2 micron.

La determinazione della quantità di un determinato gas mediante misure non a contatto, e quindi ad esempio all'interno di contenitori sigillati, riveste particolare importanza in molti settori, come ad esempio in quello della produzione alimentare (nell'imbottigliamento del vino, della birra e delle bibite addizionate con anidride carbonica e/o naturali) o in quello farmaceutico. Di particolare interesse è la misura di gas, quali O₂, CO₂ e vapor acqueo, che sono tra i principali costituenti delle atmosfere in equilibrio in molti contenitori per uso alimentare e/o farmaceutico.

A livello industriale, in particolare nell'imbottigliamento del vino, è essenziale poter effettuare una misura precisa della concentrazione e della pressione di gas quali l'anidride carbonica, senza danneggiare il contenitore e il contenuto. Questa misura è molto utile per effettuare una classificazione del vino (spumante/frizzante), per monitorare lo stato di conservazione di una bottiglia di vino, ma anche per una migliore regolazione degli impianti di imbottigliamento. Nel settore farmaceutico e del confezionamento alimentare (ad esempio i prodotti liofilizzati), è indispensabile determinare la presenza di ossigeno perché ciò permette di conoscere lo stato di conservazione del prodotto all'interno del contenitore sigillato, garantendone la qualità e consentendo conseguentemente la sua messa in commercio.

Le tecniche attuali di misura, necessitando di un contatto fisico/chimico tra sonda e gas, sono di carattere invasivo poiché consistono nel prelevare parte del gas contenuto all'interno del campione tramite sonde, compromettendo irrimediabilmente la funzionalità del contenitore, del

tappo o del sigillo. Inoltre tali metodi non si prestano per una misura veloce, quale ad esempio una misura di controllo in linea.

Il presente lavoro illustra lo sviluppo di dispositivi atti a misurare la concentrazione e la pressione di gas quali in particolare la CO₂, ma può essere adattato anche ad altri gas quali O₂, H₂O, in contenitori sigillati usando metodi di spettroscopia laser. La Fig. 1 mostra lo strumento realizzato e disponibile commercialmente [1].



Fig. 1 - Afrometro elettronico per la misura di CO₂ in bottiglie di vino



Fig. 2 - Schema di funzionamento del misuratore

Metodo di misurazione adottato

La misura viene effettuata mediante la tecnica TDLAS, Tuneable Diode Laser Absorption Spectroscopy. Il fascio di un laser altamente monocromatico e accordabile in frequenza attraversa ad esempio lo spazio di testa della bottiglia (Fig. 2).

La frequenza del laser è fatta variare in modo da coincidere con una o più righe rotovibrazionali della molecola del gas in questione. Per la CO₂ la regione spettrale scelta è quella attorno ai 2 micron dove vi è la branca (2v₁+v₃). La scelta della branca opportuna è data da diverse considerazioni: il contenitore deve essere sia pure parzialmente trasparente, andare a lunghezze d'onda più spostate nell'IR, vantaggioso dal punto di vista delle intensità delle righe non è utile. Inoltre i laser utilizzati, VCSEL, che sono molto compatti, con alimentazione a bassa tensione e corrente e di elevata robustezza, non sono disponibili nel medio IR.

La modulazione della frequenza di emissione del laser avviene variando la corrente di alimentazione del diodo laser stesso. È possibile anche una variazione della frequenza con la temperatura di lavoro ma questa variazione è più lenta di quella con la corrente. In pratica si fissa la temperatura per determinare il punto di lavoro e si modula la corrente con un'opportuna rampa lineare.

La Fig. 3 mostra il segnale raccolto dopo che il fascio ha attraversato lo spazio di testa di una bottiglia di vino contenente CO₂.

Si vedono due righe della branca P. Queste righe contengono l'informazione ricercata. Infatti l'assorbimento è legato alla concentrazione del gas dalla relazione:

$$I(v, x) = I_0(v, x) e^{-\tau(v, x)} \text{ con } \tau(v, x) = cx\sigma(v)$$

in cui: I è l'intensità ricevuta dopo avere attraversato la colonna di gas; I₀ è l'intensità emessa dal laser; τ è lo spessore ottico; c la concentrazione del gas; x lo spessore del gas attraversato e σ la cross-section della riga molecolare. A sua volta σ dipende dalle cause di allargamento di riga presenti nel gas. Per temperature ambientali e righe rotovibrazionali di molecole semplici nel vicino IR, la causa dominante di allargamento di riga sono gli urti tra molecole. Ne consegue che la riga è allargata in funzione della pressione del gas. Una misura della larghez-

za di riga consente la determinazione della pressione totale del gas. A titolo di esempio la Fig. 4 mostra come appaiono le stesse righe di Fig. 3 ma ad una pressione di 7 bar invece che 1 bar di Fig. 3.

Si vede chiaramente come l'allargamento di riga porti alla quasi indistinguibilità delle righe stesse.

Dalla misura dell'intensità delle righe si ricava invece la concentrazione del gas [2].

Lo strumento

Lo strumento realizzato è mostrato in Fig. 1. Il misuratore, per essere, di utilità pratica, deve poter funzionare con contenitori di diversa trasparenza e colore senza influenzare i valori della misura. Inoltre deve essere immune da derive e non deve richiedere frequenti calibrazioni. Si sono ottenute queste caratteristiche con un accurato lavoro sul funzionamento del laser e su tutti i circuiti elettronici e di analisi dati del sistema.

Le prestazioni ottenute sono molto buone. Lo strumento è in grado di misurare in un intervallo di concentrazioni della CO₂ tra 10 e 100% e con pressioni comprese tra 1 e 8 bar assoluti. La precisione della misura dipende da diversi parametri quali ad esempio la qualità del vetro del contenitore, la sua trasparenza ecc. L'accuratezza nella misura della pressione è di ca. 2-3% del valore della pressione stessa. La concentrazione viene misurata con un'incertezza di 3%.

Lo strumento è dotato di un software di controllo e diagnostica sia locale che remota.

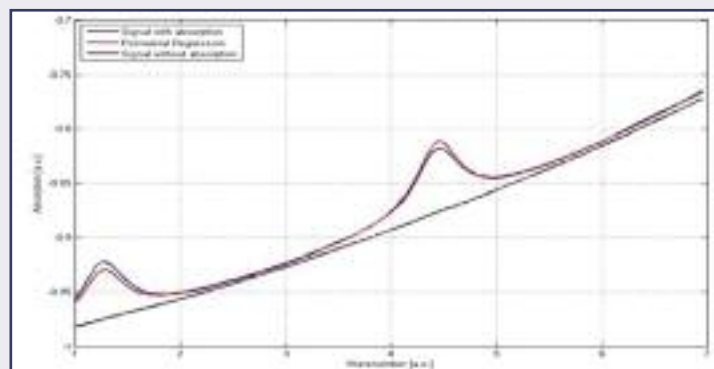


Fig. 3 - Due righe della branca P misurate con la scansione laser a p = 1 bar

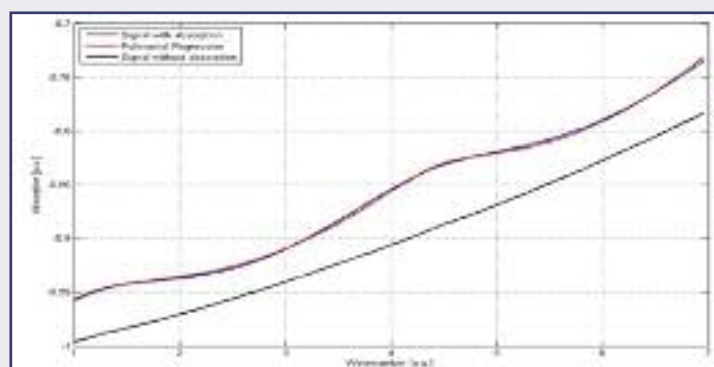


Fig. 4 - Medesime righe della Fig. 3 ma con p = 7 bar

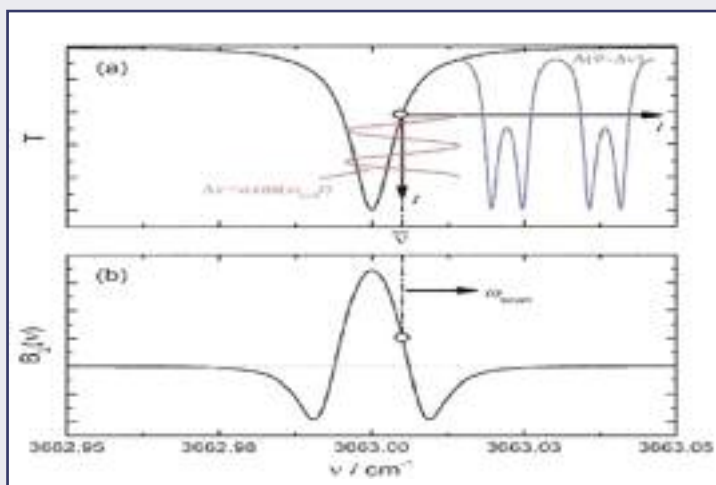


Fig. 5 - Schema di funzionamento della Wavelength Modulation Spectroscopy con rivelazione di seconda armonica

Esso ha trovato impiego nel campo delle bevande gassate e dei vini frizzanti e soprattutto spumanti. L'accurato controllo dei processi di fermentazione risulta particolarmente importante soprattutto nei metodi tradizionali: champenoise, dei grandi spumanti di pregio. Ottenere delle misure precise senza alterare il contenuto della bottiglia è particolarmente apprezzato.

Tra i clienti vi sono i più noti produttori di vini spumanti francesi ed italiani.

Sviluppi ulteriori

È di notevole interesse estendere le possibilità applicative del metodo alla diagnostica di altri gas. Particolare interesse riveste la determinazione dell'O₂ in diversi campi come quello enologico ed alimentare (contenitori ad atmosfera controllata) ed industriale.

La misura dell'O₂ risulta sensibilmente più difficile di quella della CO₂ per tre ragioni principali:

1) le righe di assorbimento della molecola O₂ sono molto più deboli di

quelle ad esempio della CO₂ (anche 1000 volte meno);

2) esiste un'elevata percentuale di O₂ nell'aria ambiente per cui il fascio laser deve viaggiare schermato;

3) le percentuali di O₂ di interesse per la rivelazione sono in generale piccole (0,1-2%).

Per queste ragioni si è fatto ricorso ad una variante della TDLAS, la WMS, Wavelength Modulation Spectroscopy.

In questo metodo si sovrappone alla variazione della frequenza del laser per la scansione della riga una modulazione sinusoidale molto più rapida e la rivelazione avviene demodulando in modo sincrono: rivelazione omodina, o alla stessa frequenza della portante o ad un suo multiplo. La Fig. 5 illustra il principio in questione. La forma del segnale risultante è simile alla derivata di ordine pari a quello della frequenza demodulante: seconda nel caso di armonica di ordine 2 come in figura. In questo modo si ottiene un notevole aumento della sensibilità della misura.

Utilizzando questa tecnica sono in avanzata fase di sviluppo dei prototipi per la rivelazione dell'O₂ su:

a) bottiglie di vino fermo: il controllo della quantità di ossigeno disciolto nel vino è assai importante per le sue proprietà organolettiche e di conservazione;

b) contenitori per alimentari in atmosfera controllata; controllo dei processi di riempimento e tenuta;

c) vetri-camera; per controllare il processo di riempimento e per un monitoraggio successivo [3].

I vantaggi di questi dispositivi sono essenzialmente nella possibilità di misure completamente non invasive ed anche veloci [4].

Ringraziamenti: Si ringraziano Luca Poletto, responsabile del Laboratorio LUXOR, per il continuo incoraggiamento di questo progetto e Paolo Tondello, responsabile della Ditta L pro, costruttrice e venditrice dell'Afrometro Laser.

Bibliografia

- [1] A. Curioni *et al.*, A new device for non-invasive measurements of pressure and CO₂ concentration in closed bottles, X Enology International Congress, Bordeaux, 2007.
- [2] M. Fedel, G. Tondello, Method for the automated measurement of gas pressure and concentration inside sealed containers, US Patent US-2010-0067012-A1.

- [3] L. Cocola *et al.*, A new device for the measurement of gaseous oxygen in closed containers, Proc. 3rd International Multi-Conference on Engineering and Technological Innovation (IMETI 2010), Orlando, USA.
- [4] L. Cocola *et al.*, Apparecchio per la misura della concentrazione di un gas in un contenitore chiuso. Brevetto italiano: PD2010A000203; 28-6-2010.

ABSTRACT

CO₂ Measurement with Laser Spectroscopy: an Electronic Aphrometer

A device for measuring concentration and pressure of CO₂ inside closed containers, e.g. bottles of sparkling wine and carbonated drinks has been realized and tested. It is based on TDLAS (Tuneable Diode Laser Absorption Spectroscopy) using a VCSEL laser emitting at 2 micron. It measures pressures up to 8 bar and concentration ranging from 10 to 100% of CO₂.