

ITALIAN PATENT OFFICE

Document No.

102010901852316A1

Publication Date

20111228

Applicant

L PRO S.R.L.

Title

APPARECCHIATURA PER LA MISURA DELLA CONCENTRAZIONE DI UN
GAS IN UN CONTENITORE CHIUSO

DESCRIZIONE

Campo tecnico

La presente invenzione è relativa ad una apparecchiatura per la misura della concentrazione, e preferibilmente anche della pressione, di un gas disposto
5 all'interno di un contenitore chiuso, quale ad esempio una bottiglia, secondo le caratteristiche della rivendicazione n. 1.

Stato dell'arte

Il problema dell'ossidazione è diffuso nella produzione di bevande, quali vini e birre, e non vi è una completa conoscenza dei fenomeni chimici a
10 riguardo. Conoscere la concentrazione di ossigeno presente nel contenitore può essere d'aiuto agli enologi nella previsione e nello studio dell'invecchiamento del vino.

La misura della concentrazione di gas, quale ad esempio ossigeno, all'interno di contenitori chiusi come bottiglie sul genere di quelle per
15 bevande gassate, birra, succo e vino viene generalmente realizzata per contatto, ovvero ad esempio mediante foratura del tappo ed introduzione nella bottiglia di un dispositivo di misura quale un sensore di ossigeno. Questo tipo di misura, benché affidabile e preciso, presenta alcuni inconvenienti, difatti esso distrugge l'eventuale sigillo della bottiglia che non
20 può essere messa in vendita ed inoltre la procedura è lenta ed invasiva.

In molti campi dell'industria alimentare ed in particolare nel settore vinicolo e delle bevande è pertanto presente l'esigenza di avere a disposizione un'apparecchiatura di misura senza contatto per l'ossigeno. Difatti una misura senza contatto può essere effettuata senza alterare il contenuto
25 della bottiglia e quindi ripetuta a piacimento sullo stesso contenitore; può

essere altresì resa sufficientemente veloce da permetterne l'impiego in una linea di produzione automatica, in modo da controllare l'intera produzione.

Nella domanda di brevetto internazionale WO 2008/053507 è descritto un metodo per la misura automatica di pressione e concentrazione all'interno di

5 contenitori sigillati, il dispositivo comprendendo una sorgente laser che emette un fascio laser di una predeterminata lunghezza d'onda verso un contenitore otticamente trasparente e dei rivelatori che rilevano il fascio laser che viene attenuato dall'assorbimento del gas. I rivelatori forniscono un primo dato rappresentativo di un primo spettro di assorbimento del gas
10 che include linee di assorbimento distorte e rumore. L'invenzione implementa un metodo di calcolo atto a ricevere ed elaborare questo primo dato. L'output dell'operazione sono parametri che rappresentano un secondo spettro di assorbimento che è libero da rumore e distorsione nelle linee di assorbimento. Da questi parametri si è in grado di ottenere la pressione e la
15 concentrazione del gas nel contenitore.

La Richiedente ha notato che questo tipo di metodo non è utilizzabile per pressioni del gas troppo alte.

In "VCSEL-based oxygen spectroscopy for structural analysis of pharmaceutical solids" scritto da T. Svensson et al. pubblicato in Appl. Phys.

20 B 90, 345-354 (2008), è descritto uno strumento a unico fascio basato sulla spettroscopia di assorbimento a laser accordabile (TDLAS) e il suo uso in un'analisi strutturale di solidi farmaceutici che sono altamente dispersivi. Usando un laser a cavità verticale (VCSEL) per misurare l'ossigeno molecolare disperso in pastiglie, vengono misurate proprietà strutturali
25 come la porosità.

La Richiedente ha verificato che questo approccio può essere usato unicamente ad una pressione del gas sostanzialmente pari a quella atmosferica.

L'apparecchiatura dell'invenzione è atta alla misura della pressione e della
5 concentrazione di un gas all'interno di contenitori sigillati quali bottiglie di vino e bevande senza l'apertura del contenitore stesso. Uno scopo principale di tale apparecchiatura è la misura di concentrazioni di gas che ricadono all'interno di un intervallo fra lo 0.1% ed il 100 %, più preferibilmente fra lo 0.1% ed il 5%. Questo tipo di apparecchiatura può essere ad esempio
10 utilizzata dagli enologi come diagnosi dei processi di imbottigliamento e tappatura e della conservazione a lungo termine del vino imbottigliato.

Questi ed altri scopi vengono realizzati secondo l'invenzione con un apparecchiatura di misura le cui caratteristiche principali sono definite nelle rivendicazioni annesse.

15 Breve descrizione dei disegni

Ulteriori caratteristiche e vantaggi dell'invenzione appariranno dalla descrizione dettagliata che segue, effettuata a puro titolo di esempio non limitativo, con riferimento ai disegni allegati, nei quali:

- la Figura 1 è uno schema a blocchi relativo ad un particolare di una
20 fase operativa dell'apparecchiatura dell'invenzione, in particolare l'elaborazione del segnale WMS;
- la Figura 2 è uno schema a blocchi relativo ad un ulteriore particolare di una fase operativa dell'apparecchiatura dell'invenzione, in particolare la sincronizzazione digitale della modulazione del segnale
25 laser e la demodulazione del segnale a valle del fotorivelatore;

- la Figura 3 è uno schema semplificato di un particolare dell'apparecchiatura secondo l'invenzione, in particolare di un dettaglio per minimizzare le retroriflessioni (a) o collimata (b);
- la Figura 4 rappresenta una vista prospettica di un differente
5 dettaglio dell'apparecchiatura realizzata in accordo con l'invenzione;
- la Figura 5 rappresenta uno schema esemplificativo dell'apparecchiatura secondo l'invenzione;
- le Figure 6a e 6b sono due viste prospettiche, globale e di un
10 dettaglio in scala ingrandita, rispettivamente, dell'apparecchiatura secondo l'invenzione;
- la figura 7 rappresenta una vista ingrandita di un elemento dell'apparecchiatura secondo l'invenzione;
- la figura 8 rappresenta un diverso esempio preferito del medesimo
15 dettaglio di figura 7;
- la figura 9 è un grafico rappresentante una curva di calibrazione utilizzata nell'apparecchiatura secondo l'invenzione;
- le figure 10a e 10b rappresentano il segnale elaborato dall'apparecchiatura dell'invenzione in due diversi stati operativi.

Esempi preferiti di realizzazione

20 In figura 6 è complessivamente indicato con 100 un'apparecchiatura per la misurazione di una concentrazione di un gas all'interno di un contenitore sigillato.

Nelle figure allegate, tale contenitore è rappresentato da una bottiglia 200, tuttavia qualunque altro tipo di contenitore può essere impiegato, quali ad
25 esempio lattine ed altro, in cui almeno una porzione del materiale

realizzante l'involucro esterno del contenitore stesso sia almeno parzialmente otticamente trasparente.

Nell'esempio della bottiglia, in essa è presente generalmente un liquido e tra la superficie superiore del liquido e il tappo è generalmente presente una
5 miscela di gas. Nel caso di bottiglie di vino è desiderabile calcolare la quantità, ovvero la concentrazione, di ossigeno che si trova al di sopra del vino.

L'apparecchiatura 100 utilizza un metodo di misura basato sulla spettroscopia di assorbimento a diodo laser sintonizzabile (TDLAS).

10 L'apparecchiatura 100 pertanto include un laser 10, preferibilmente un diodo laser sintonizzabile, che emette un fascio laser con una frequenza di emissione corrispondente alla frequenza di assorbimento di un atomo o una molecola del gas target (ovvero del gas di cui si vuole misurare la concentrazione all'interno del contenitore 200, pertanto la frequenza di
15 emissione del fascio laser viene regolata in modo da sostanzialmente coincidere con la frequenza di assorbimento del gas di interesse), ad esempio per quanto riguarda l'ossigeno O_2 la frequenza di emissione è nella regione intorno ai 760 nm.

Nella tecnologia TDLAS, essendo il laser 10 tale per cui è possibile
20 modificare la lunghezza d'onda del fascio che viene emesso, il fascio laser che attraversa il contenitore 200 ha una lunghezza d'onda che varia all'interno di un determinato intervallo (ad esempio nel caso dell'ossigeno tale intervallo è pari a 0.2 nm nell'intorno di 763 nm): l'assorbimento da parte del gas incluso nel contenitore è quindi misurato per ogni distinta
25 lunghezza d'onda.

L'apparecchiatura 100 include altresì una sede 90 per l'alloggiamento del contenitore 200 in cui è contenuta la miscela di gas, tra cui il gas target, di cui viene misurato l'assorbimento.

Il laser 10 pertanto secondo questo esempio preferito può essere ad esempio un laser a cavità verticale che emette da una superficie (VCSEL), oppure un laser del tipo a retroazione distribuita (DFB). Si tratta di laser con emissione a singolo modo con larghezza inferiore ad 1 GHz sintonizzabili mediante variazione della temperatura o della corrente di giunzione della temperatura o della corrente di giunzione.

In aggiunta al laser 10, l'apparecchiatura 100 include un rivelatore 30, preferibilmente un fotorivelatore, che riceve il fascio laser emesso dal laser 10 dopo che esso ha attraversato il contenitore 200. Per raccogliere la maggior parte della luce in uscita dal campione è stato impiegato nell'esempio preferito rappresentato in figura 4 come rivelatore 30 un fotodiodo al silicio dotato di grande superficie sensibile, tuttavia altri rivelatori sono impiegabili come noto al tecnico del ramo.

Laser 10 e rivelatore 30 sono montati su un telaio 20, ad esempio supportati entrambi agli estremi opposti di una trave 55, in cui il posizionamento di laser 10 e rivelatore 30 risulta regolabile, ad esempio tramite delle manopole o altri mezzi di per sé noti, così da spostare assialmente laser/rivelatore nonché per regolare la distanza tra gli stessi, oltre ad effettuare un movimento di posizionamento verticale. A seconda del contenitore 200 difatti, il posizionamento del primo canale di misura identificato dal laser 10 e dal rivelatore 30 in modo da corrispondere alla zona in cui è presente la miscela di gas può essere differente.

E' inoltre preferibilmente previsto un supporto 95 su cui viene posizionato il contenitore 200 in modo da regolare l'altezza dello stesso (i.e. il supporto 95 è movimentabile assialmente così da variare la posizione lungo l'asse Z del contenitore 200; si veda la figura 6). Tale supporto 95 è altresì
5 preferibilmente ruotabile attorno al proprio asse per consentire più gradi di libertà possibili nel posizionamento del contenitore 200, ad esempio il supporto 95 comprende un mandrino. Inoltre supporto 95 e telaio 20 sono preferibilmente tra loro indipendenti, ovvero non vi è una connessione meccanica tra i due elementi, così da risultare meccanicamente
10 disaccoppiati.

Come visualizzato in figura 3b, l'apparecchiatura 100 include inoltre una elettronica di controllo che esegue una pluralità di funzioni per il corretto funzionamento dell'apparecchiatura 100. Tali funzioni, alcune di carattere noto nel settore tecnico di riferimento ed altre proprie dell'invenzione,
15 saranno meglio dettagliate qui nel seguito. A titolo di esempio, dall'elettronica 40 sono effettuate la scansione, la modulazione del segnale emesso dal laser 10, il controllo di guadagno, la normalizzazione e la demodulazione del segnale ottico che giunge al rivelatore 30, tutte funzioni che sono preferibilmente totalmente controllate via software. Nell'elettronica
20 40 pertanto sono inclusi tutti i mezzi di calcolo per le elaborazioni sotto dettagliate.

Come noto nel settore, quando un fascio di luce monocromatica di intensità $I(\lambda, z)$ entra in un mezzo assorbente, la radiazione trasmessa attraverso uno spessore Z ha intensità pari a

$$25 \quad I(\lambda, z) = I(\lambda) \cdot \exp[-k(\lambda, T) \cdot z] \quad (1)$$

dove $k(\lambda, T)$ è una costante positiva chiamata il coefficiente di assorbimento. Secondo la legge di Beer, il coefficiente di assorbimento è proporzionale alla concentrazione del materiale assorbente. In particolare:

$$k(\lambda, T) = S_i(T) \cdot \phi(\lambda, T, P) \cdot n(p, T) \quad (2)$$

5 dove $S_i(T)$ è l'assorbimento totale per molecola per la transizione i-esima, $\phi(\lambda, T, P)$ è la funzione della forma della linea spettrale e $n(p, T)$ è la densità delle molecole assorbenti. T e P sono rispettivamente la temperatura e la pressione, p la pressione parziale del gas di interesse.

La densità delle molecole del gas, che è collegata alla concentrazione, è il
10 valore che si vuole ottenere, dati per noti l'assorbimento totale per molecola (ad esempio da tabelle) ed il cammino ottico (z).

La linea spettrale non è una linea di dimensione pari a zero, ma è una distribuzione detta "linea dello spettro". Comunemente tale distribuzione è rappresentata come una distribuzione Lorentziana, ovvero

15

$$\phi(\lambda, T, P) = \frac{(\Gamma/2)}{\pi(\lambda^2 + (\Gamma/2)^2)} \quad (3)$$

dove Γ è l'ampiezza a metà altezza del massimo, o FWHM, in Hertz.

In un regime di allargamento della riga di assorbimento principalmente
20 dovuto ai soli urti (approssimazione valida a temperatura ambiente a pressioni superiori a 0.5 bar) la larghezza in Hertz (HWHM) si può scrivere come:

25

$$\Gamma = \frac{4N\rho^2P}{\sqrt{RT}\mu\pi} \quad (4)$$

con p^2 sezione d'urto, N numero di Avogadro, P pressione totale del gas, R costante universale dei gas, μ massa della particella e T temperatura.

L'equazione (4) è valida nell'approssimazione di allargamento riga dovuto ai soli urti, valida nel regime operativo dell'apparecchiatura 100. L'allargamento viene qui espresso in frequenza.

L'apparecchiatura 100 inoltre opera in regime di modulazione della lunghezza d'onda (WMS) per monitorare le deboli righe di assorbimento nella regione dello spettro sopra indicata, difatti in una possibile applicazione di questa apparecchiatura il segnale di assorbimento del gas, ad esempio dell'ossigeno, è molto debole.

La WMS viene usata per venire incontro ai problemi tradizionali della spettroscopia di assorbimento, problemi che sono dovuti alla necessità di misurare una piccola variazione sovrapposta ad un segnale di elevata intensità quale il segnale proveniente dall'assorbimento del gas di interesse che è particolarmente debole se paragonato al rumore di fondo. Tale tecnica WMS può essere implementata in modo da risultare estremamente immune alle fluttuazioni di potenza ed efficienza sempre presenti nell'intervallo di sintonizzabilità fornito dai diodi laser.

In figura 2 è esemplificato uno schema a blocchi della circuiteria 50 che consente l'implementazione della WMS, tale circuiteria 50 è parte dell'elettronica 40. La misura in modulazione di lunghezza d'onda si realizza modulando la corrente di pilotaggio del laser mediante un segnale sinusoidale di frequenza Ω (ad esempio qualche decina di kHz) tramite un buffer di modulazione 70 con ampiezza tale da provocare uno spostamento

massimo nella lunghezza d'onda di emissione del laser paragonabile alla larghezza della riga di assorbimento di interesse. A questa modulazione si sovrappone un'ulteriore modulazione con un'onda triangolare di ampiezza variabile e di frequenza dell'ordine delle decine di Hz in modo da ottenere
5 più "spazzolate" della medesima regione spettrale.

A tal fine, sempre con riferimento alla figura 2:

- una scheda di conversione 60 operante in modalità da digitale ad analogico D/A converte il segnale di modulazione;
- il segnale generato dalla scheda di conversione D/A 60 viene inviato
10 al laser 10 per ottenere la modulazione anzidetta ad onda triangolare sovrapposta ad una sinusoide a radiofrequenza;
- il segnale ricevuto dal foto-rivelatore 20 viene digitalizzato tramite una ulteriore scheda 60' operante in modalità da analogico a digitale A/D in modo sincrono alla precedente scheda tramite un clock 80; le
15 schede 60 e 60' possono coincidere;
- il segnale digitalizzato viene mediato, normalizzato in ampiezza e successivamente elaborato con filtri nel modo descritto nel seguito.

Tuttavia la doppia modulazione del segnale inviato al laser 10 fa sì che le non linearità del canale di misura dovute all'assorbimento provochino una
20 distorsione del segnale modulante, aumentandone il contenuto armonico.

Dal lato ricevitore, il segnale del fotorivelatore 30 viene filtrato attorno ad una delle armoniche della frequenza di modulazione e quindi rivelato (figura 1).

Tuttavia, utilizzando una conversione del segnale che giunge al
25 fotorivelatore 30 da analogico a digitale, si ottiene un vantaggio che risiede

nella possibilità di ottenere filtri a pettine particolarmente stretti grazie ad un campionamento coerente nelle sezioni A/D e D/A dello strumento (figura 2). Il segnale acquisito dal fotorivelatore 30 ed inviato alla scheda di conversione A/D viene infatti sottoposto ai seguenti step, realizzati via software:

- viene effettuata una media coerente (step A di figura 1) fra multiple scansioni (una scansione è il segnale di input in figura 1), che permette un notevole miglioramento del rapporto segnale rumore;
- viene eseguito un filtraggio a banda stretta (supergaussiano) (si veda il blocco B della figura 1) attorno alla seconda armonica del segnale di modulazione, in modo da ottenere il segnale da demodulare senza introdurre distorsioni di fase e senza alterare la forma della traccia;
- viene effettuata una demodulazione del segnale così ottenuto mediante traslazione in banda base (blocco C in figura 3), con applicazione di una rotazione di fase adeguata a compensare i ritardi di modulazione introdotti dall'insieme laser e driver di corrente;
- viene eseguito un fit del segnale così ottenuto (blocco D), ad esempio per mezzo di fit ai minimi quadrati oppure matched filter con profili di assorbimento di riferimento, a seconda del range di pressioni operative richiesto allo strumento; il fit eseguito è tipico dell'invenzione e verrà meglio descritto nel seguito;
- ed è quindi effettuata la misura della concentrazione di gas analizzando il segnale ottenuto dopo gli step A-D come descritto nel seguito.

Questo tipo di trattazione del segnale, ovvero il metodo di modulazione e

demodulazione del segnale, è altresì noto da T. Svensson, M. Andersson, L. Rippe, S. Svanberg, S. Andersson-Engels, J. Johansson, S. Folestad, VCSEL-based oxygen spectroscopy for structural analysis of pharmaceutical solids, Appl. Phys. B 90, 345–354 (2008) che viene qui incorporato. In questo
5 articolo tuttavia sono utilizzati filtri diversi rispetto a quelli della presente invenzione.

In aggiunta l'operazione di media sincrona tra più scansioni di cui allo step A della descrizione di cui sopra realizza un filtraggio a pettine del segnale rivelato dal rivelatore 30, attenuando ogni componente di disturbo che non
10 risulti sincronizzata con il segnale di scansione. Il tipo di segnale ottenuto dopo ogni step di figura 1 è schematizzato nella figura 1 stessa sotto ogni blocco corrispondente.

Il principale problema dei metodi TDLAS-WMS risiede nell'interpretazione dei dati acquisiti, cioè nell'interpretazione del segnale demodulato, come ad
15 esempio del segnale demodulato nel modo appena descritto negli step A-C della figura 3, interpretazione che generalmente richiede algoritmi sofisticati per la rivelazione simultanea di pressione totale e concentrazione della specie d'interesse a partire dalla forma e dall'intensità del segnale di assorbimento. Pertanto, ottenuto lo spettro di assorbimento tramite il primo
20 canale del gas di cui si vuole conoscere la concentrazione, è estremamente complesso ricavare da questo spettro contemporaneamente sia il valore di pressione che il valore di concentrazione. Come noto nel settore, nella WMS-TDLAS le forme d'onda demodulate sono (nell'ipotesi di profondità di modulazione piccola) un'approssimazione delle derivate n-esime del profilo
25 di assorbimento, dove n è l'ordine dell'armonica demodulata; da misure di

larghezza dei picchi presenti nelle forme d'onda demodulate è possibile, previa calibrazione, risalire alla pressione del campione in esame; la concentrazione invece viene ricavata dall'ampiezza del segnale demodulato, nota la pressione.

- 5 Mentre nella spettroscopia ad assorbimento diretto è possibile impiegare un semplice algoritmo di fit per mettere il segnale acquisito in relazione con un modello teorico delle righe di assorbimento, nel caso della WMS la situazione si complica a causa dell'interazione fra la larghezza della riga e la profondità di modulazione di lunghezza d'onda applicata al laser.
- 10 Secondo l'invenzione, per risolvere il problema di cui sopra, vengono usati due canali di misura per ottenere i valori di pressione totale e di concentrazione del gas di interesse. Il primo canale è dato dal diodo 10 e rivelatore 30, ed il secondo viene descritto nel seguito. L'intensità di picco del segnale di assorbimento del gas di interesse può essere ricavata
- 15 dall'analisi delle forme d'onda demodulate prima descritte ottenute nel primo canale tramite misura di picco sul segnale oppure su di una versione ottenuta per mezzo di fit o di un matched filter per aumentare la sensibilità nel caso di rapporti S/N bassi. Il valore della concentrazione sarà poi ottenuto a partire dall'intensità di picco tramite applicazione di una curva di
- 20 calibrazione, fase analizzata nel seguito, conoscendo la pressione (informazione che viene ottenuta tramite un secondo canale ed un secondo spettro di assorbimento, come verrà meglio descritto nel seguito). La curva di calibrazione riporta infatti il valore di intensità di picco con cui risponde lo strumento per una concentrazione nota, al variare della pressione. Pertanto,
- 25 data la pressione (calcolata nel modo descritto nel seguito), e calcolata

l'intensità di picco dello spettro del gas di cui si vuole ottenere la concentrazione (tramite una misura del segnale o di una sua elaborazione come successivamente spiegato), dalla curva di calibrazione anzidetta si ottiene il valore della concentrazione desiderato.

- 5 Ad esempio in figura 9 è riportata una curva di calibrazione per una pluralità di pressioni e di ampiezze picco picco del segnale, per una concentrazione di ossigeno del 20%. Tale curva appartiene ad una famiglia di curve ottenute per diverse concentrazioni del gas di interesse di cui si vuole conoscere il valore di concentrazione (una curva = una specifica concentrazione di gas),
- 10 curve che vengono salvate in una memoria dell'apparecchiatura. Pertanto ottenuto il valore di picco del segnale dato dal primo canale ed il valore della pressione totale della miscela di gas, dai due punti viene individuata una (unica) curva appartenente alla famiglia di curve di calibrazione anzidette e da questa individuazione viene ottenuto il valore di concentrazione del gas
- 15 di interesse (poiché una curva corrisponde ad una specifica concentrazione di gas).

- Secondo una caratteristica preferita dell'invenzione, sul segnale che giunge al fotorivelatore 30 viene utilizzato un matched filter (si veda ancora il blocco D della figura 3), che è un filtro lineare tempo invariante con la
- 20 caratteristica di massimizzare il rapporto segnale/rumore in uscita nel caso di un ingresso costituito da un impulso di forma nota. La risposta impulsiva che verifica questa condizione è data dal complesso coniugato invertito nel tempo dell'impulso modello; nel nostro caso il modello è rappresentato dalla derivata seconda della funzione Lorentziana dalla dall'equazione (3),
- 25 essendo tale funzione la forma della linea dello spettro (ed è noto come tale

derivata seconda sia una buona approssimazione del segnale come rivelato e filtrato dall'apparecchiatura 100). Semplificando l'equazione (3):

$$\varphi(\lambda, T, P) \propto \frac{1}{\lambda^2 + 1}$$

5

per cui la derivata seconda è data da

$$\varphi(\lambda, T, P)'' \propto 2 \cdot \frac{3\lambda^4 + 2\lambda^2 - 1}{(\lambda^2 + 1)^4} \quad (5)$$

10 Questa curva è anche chiamata "seconda armonica".

E' possibile anche implementare un modello più accurato che tenga conto della non idealità dovuta alla profondità di modulazione finita. Tale modello non consisterà nella derivata n-esima analitica della funzione lorenziana, ma sarà ottenuto attraverso un filtraggio del profilo di assorbimento con una
15 risposta impulsiva adatta a modellare l'effetto dell'interazione fra la sorgente modulata e la riga di assorbimento.

Questo ultimo tipo di matched filter è descritto in dettaglio in

R. Arndt, Analytical lineshapes for lorentzian signals broadened by modulation, J. Appl. Phys., 36, 2522-2524 (1965)

20 e

J. Reid, D. Labrie, Second harmonic detection with tunable diode lasers – comparison of experiments and theory, Appl. Phys. B, 26, 203-210 (1981), che risultano qui incorporati.

In fig. 10a è riportata la sovrapposizione dei segnali ricevuti dal rilevatore

25 30 del primo canale e demodulati come descritto di trentotto diverse misure

(in ascissa sono indicate unità arbitrarie proporzionali alla lunghezza d'onda, in ordinata unità arbitrarie proporzionali all'intensità del segnale di seconda armonica, normalizzata rispetto all'ampiezza RMS del segnale in ingresso): in fig. 10b sono riportati i segnali delle stesse misure processati con il matched filter in cui si nota una considerevole riduzione del rumore.

Grazie alle tecniche digitali di modulazione-demodulazione per migliorare il rapporto segnale rumore sopra descritte è consentita la misura anche in presenza di assorbanze inferiori a 3×10^{-6} .

Tramite le caratteristiche preferite dell'invenzione, ovvero una gestione digitale del segnale ottenuto dal rivelatore 30, nonché la presenza del matched filter, vengono minimizzati le componenti "di rumore" nel segnale rilevato. Tuttavia come anzidetto nelle misure tramite TDLAS la misura di pressione totale e concentrazione a partire dalla forma "simil-derivata" del profilo di assorbimento (si veda l'equazione (4)) di un gas (in questo caso del gas di cui si vuole conoscere la concentrazione) può essere molto difficile nel caso di piccole concentrazioni (es. sotto il 5%, tipico della concentrazione di ossigeno nelle bottiglie di vino), a causa della brevità del cammino ottico. Per migliorare il funzionamento a questi regimi, nell'apparecchiatura dell'invenzione 100 è stato aggiunto un secondo canale di misura (si veda la figura 6 e la figura 5) basato su TDLAS ad assorbimento diretto con una seconda sorgente laser 110, ad esempio un laser VCSEL, ed un secondo rivelatore 130, anch'esso preferibilmente un fotodiodo.

Il secondo canale ad esempio può essere costituito da un VCSEL operante intorno ai $2 \mu\text{m}$ per la rilevazione di anidride carbonica con un fotodiodo

InGaAs extended.

Questo secondo canale di misura può essere configurato in direzione ortogonale rispetto al primo, ovvero laser 110 e fotodiodo 130 sono disposti sostanzialmente a 90° rispetto alla direzione definita dal primo laser 10 e fotodiodo 30. Tuttavia qualunque altra configurazione è ricompresa nella presente invenzione. Ovviamente laser 110 e fotodiodo 130 sono disposti in corrispondenza del telaio 20 e del contenitore in modo tale da far sì che il fascio laser emesso dal laser 110 attraversi la miscela di gas nel contenitore 200 contenente il gas di cui si vuole conoscere la concentrazione.

10 Un canale così definito viene impiegato per la misura della pressione totale della miscela gassosa presente nel contenitore 200 che deve essere usata per il calcolo della concentrazione del gas di interesse.

Questa misura della pressione totale, da usare poi assieme alla curva di calibrazione e all'intensità del picco del primo spettro, la si ricava a partire dal profilo di assorbimento di un altro gas (es. CO₂ o H₂O) contenuto nella miscela di gas presente nel contenitore 200. Ad esempio, un metodo di misura per calcolare la pressione a partire dal profilo di assorbimento di un secondo gas è descritto nella domanda di brevetto internazionale WO 2008/053507 (ovvero il metodo di misura per ottenere il valore della pressione totale del gas è quello descritto in questa domanda di brevetto). Tale metodo può essere ad esempio impiegato nella presente invenzione, tuttavia qualunque altro metodo di spettroscopia TDLAS può essere impiegato.

In figura 5 i due canali sono schematizzati, il primo canale emettendo un fascio laser F ed il secondo canale emettendo il secondo fascio laser F' con i

rivelatori 30,130 per l'acquisizione dei due spettri di assorbimento.

La pressione totale viene quindi rilevata dall'analisi dello spettro di assorbimento CO_2 gassosa presente nella miscela, o altro gas come detto (un altro gas di interesse può essere ad esempio vapor acqueo), misura
5 ottenuta tramite il secondo canale (la misura dello spettro di assorbimento del secondo gas è preferibilmente effettuata come descritto nella domanda di brevetto WO 2008/053507).

Questa seconda parte dello strumento, può costituire un dispositivo a sé stante e non connesso con il primo, tuttavia l'incorporazione nello stesso
10 telaio 20 è la disposizione preferita. In questa modalità di funzionamento, la pressione totale è ottenuta mediante misura della larghezza di alcune righe di assorbimento del secondo gas contenuto nella miscela (e.g. CO_2) ed il valore viene impiegato per la misura di concentrazione del gas di interesse (e.g. O_2) mediante l'applicazione della curva di calibrazione al valore di
15 intensità della caratteristica di assorbimento del gas di interesse.

La curva di calibrazione (esempio in fig. 7), ottenuta a partire da una serie di misure effettuate in presenza di concentrazioni fisse e pressioni note, è utile per compensare il variare della risposta dello strumento in funzione della pressione. Tale curva è ottenuta in fase di calibrazione, con diverse
20 misure effettuate al variare della pressione iniettando il gas di interesse (ad esempio ossigeno) a concentrazione costante in un contenitore di test dotato di un tradizionale manometro. Una curva per ogni concentrazione è successivamente registrata in modo permanente nell'apparecchiatura 100, così da ottenere una famiglia di curve registrate.

25 E' importante osservare che l'assorbanza di picco delle righe più intense

nella banda dei 763 nm per lo 0.2% di O₂ contenuto in un tipico collo di bottiglia (tipico contenitore usato nella presente invenzione) è di circa 1.7×10^{-6} , limite di rivelabilità dell'apparecchiatura.

Secondo una particolare caratteristica preferita dell'invenzione, per
5 ulteriormente abbassare il rumore del segnale ottenuto tramite il primo
canale, l'apparecchiatura 100 comprende almeno una guarnizione 80 da
posizionare come meglio descritto nel seguito in modo da essere
attraversata dal fascio laser che viene emesso e si propaga tra il laser 10 e
il contenitore 200. Preferibilmente, è prevista una ulteriore guarnizione 80a
10 (o alternativamente è presente solo questa seconda guarnizione)
posizionata in modo tale da intercettare il fascio laser dopo che esso ha
attraversato il contenitore 200 fino al suo arrivo al rivelatore 30. Questa
configurazione, ovvero l'introduzione dell'almeno una guarnizione 80/80a, è
realizzata per evitare l'introduzione di aria proveniente dall'esterno del
15 contenitore e per ridurre le riflessioni parassite ed i fenomeni di cavità
risonante (effetto etalon) che causano rumore nel segnale che giunge al
fotorivelatore 30. In particolare, secondo una configurazione preferita, sono
realizzati dei contatti ottici a prova d'aria fra l'apparecchiatura 100 e il
contenitore 200 grazie a due guarnizioni deformabili 80,80a in gomma
20 siliconica trasparente (Figura 4).

In figura 4 sono evidenziate in scala ingrandita le guarnizioni 80,80a in
elastomero. In particolare, in figura 7 sono rappresentate le guarnizioni per
laser 10 e fotodiodo 30 adatte ad una geometria ottica di espansione libera
a contatto con bottiglie di tipo bordolese (esse sono le stesse guarnizioni
25 utilizzate nella figura 4 assemblate nell'apparecchiatura 100). I quadrati

visibili sullo sfondo hanno un lato pari a 5 mm.

Difatti la geometria di ogni guarnizione 80 è modificata in modo tale da consentire un completo accoppiamento di forma tra la superficie esterna del laser 10 e la superficie esterna del contenitore 200 a cui viene appoggiata.

5 Lo scopo della guarnizione è appunto minimizzare il disturbo ottico causato da gas esterni alla miscela di gas presente all'interno del contenitore 200 lungo il cammino ottico del fascio laser. Pertanto vi deve essere il miglior contatto possibile, e quindi anche una complementarietà tra la superficie del laser/contenitore ed la corrispondente superficie della guarnizione.

10 Analogamente tale corrispondenza è presente nella guarnizione 80a interposta tra il fotodiodo 30 e il contenitore 200, guarnizione atta ad intercettare il fascio laser uscente dal contenitore per tutto il suo cammino ottico.

I materiali impiegati per la realizzazione delle guarnizioni 80, 80a sono

15 preferibilmente gomme otticamente trasparenti, ad esempio:

Prochima, Cristal Rubber (gomma siliconica trasparente bicomponente a poliaddizione, vulcanizzazione a temperatura ambiente, indice di rifrazione circa 1.4);

20 Dow Corning, JCR6122 (gomma siliconica trasparente bicomponente, alta trasparenza, indice di rifrazione 1.4, vulcanizzazione a 150°C).

Secondo un ulteriore esempio preferito di figura 8, la guarnizione 80 comprende una lente sferica di collimazione (non visibile), per collimare il fascio laser uscente dal laser 10, ad esempio una lente in vetro zaffiro da 8 mm di diametro sospesa nell'elastomero. I quadrati visibili sullo sfondo

25 hanno un lato pari a 5 mm.

Alternativamente, una lente di collimazione è inclusa all'interno del packaging del laser 10 stesso, così da emettere un fascio laser collimato.

L'uso di questi materiali abbinato ad ottiche in vetro ad alto indice di rifrazione (es. zaffiro) permette di ottenere fasci di misura collimati ed
5 accoppiamenti strumento-campione elastici ed a bassa retro-riflessione.

Difatti, tramite le guarnizioni 80,80a vengono ridotte le retro-riflessioni introdotte dal contenitore in quanto viene realizzato un adattamento dell'indice di rifrazione alle interfacce apparecchiatura-contenitore, ovvero evitando forti salti d'indice. Ad esempio, nel caso in cui la bottiglia sia di

10 vetro, si seleziona un indice di rifrazione circa pari ad 1.4 vicino quindi sia a quello del vetro della bottiglia, della finestra di uscita del laser e della ricopertura protettiva del sensore. Preferibilmente, dato l'indice di rifrazione del contenitore 200 al cui interno è presente il gas da esaminare, l'indice di rifrazione della guarnizione è pari a quella del contenitore ± 0.1 . Evitare le
15 retro riflessioni implica ridurre l'effetto etalon che limita fortemente la sensibilità dell'apparecchiatura. E' noto difatti che in un fascio laser collimato le riflessioni e lo scattering siano presenti nel dispositivo sostanzialmente ad ogni interfaccia. I vari raggi appartenenti allo stesso fascio di partenza ma che sono stati riflessi differentemente hanno fase
20 differente l'uno dall'altro a causa del loro diverso cammino ottico e comportano quindi fenomeni di interferenza provocando perciò una variazione di intensità del segnale rivelato dal fotodiodo.

Alternativamente, sempre per minimizzare le retro-riflessioni, si può evitare di collimare il raggio laser: la differenza tra i raggi del fascio in una
25 apparecchiatura 100 in cui il fascio laser F non è collimato ed una in cui il

fascio F è collimato è rappresentata nelle figure 3a e 3b rispettivamente. Nel primo caso 3a viene illustrata l'emissione ottica del laser e le retro riflessioni della prima superficie del contenitore e di quelle del foto-rivelatore. Nel secondo caso (b) viene illustrata la configurazione collimata che, se applicata senza gli accorgimenti sopra descritti, darebbe luogo a cavità risonanti esterne e quindi disturbi di tipo etalon.

Ulteriormente, sempre tramite le guarnizioni 80,80a, viene realizzata una sostanziale esclusione dell'aria esterna dal cammino ottico di misura, che risulta molto utile nel caso di applicazione quando siano presenti bassissime concentrazioni di gas di cui si vuole effettuare la misura all'interno del contenitore 200. Ad esempio, le concentrazioni di ossigeno comunemente presenti all'interno delle bottiglie sono generalmente comprese nell'intervallo da l'1% (o inferiori) fino al 20%, presentano valori di assorbanza comparabili con l'incertezza introdotta dalle irregolarità di forma della superficie esterna del contenitore in esame. Va inoltre ricordato che in caso di basse concentrazioni ed elevate pressioni interne al contenitore 200, la separazione dei due contributi del gas interno-esterno risulterebbe particolarmente difficile a causa della sovrapposizione di due profili di assorbimento caratterizzati da una diversa larghezza di riga.

Un alternativa possibile per eliminare il contributo dovuto al gas, come ad esempio l'ossigeno, esterno al contenitore è quella di inserire contenitore e optoelettronica in una camera stagna riempita con azoto, invece che usare le guarnizioni 80/80a.

Con lo scopo di ulteriormente ridurre gli effetti interferenziali residui presenti nel cammino ottico (che sono in genere di intensità pur sempre

maggiore del debole segnale utile di assorbimento) è stato fissato al telaio di montaggio laser-rivelatore del primo canale un piccolo motore vibrante (non mostrato) ad esempio un motore dotato di volano eccentrico che si è dimostrato utile per la distruzione della coerenza geometrica su medie successive dei cammini ottici dovuti a riflessioni parassite. Il motore è fissato ad esempio alla trave superiore 55 che sostiene laser 10 e rivelatore 30, trave che quindi è soggetta alla vibrazione e che induce una vibrazione nel primo canale, mentre il contenitore 200 è fermo nel supporto 95 ed è a contatto con Il telaio 20 esclusivamente attraverso le guarnizioni 80,80a. In questo modo difatti la differenza di cammino ottico è meccanicamente modulata e quando lo spettro viene mediato, l'effetto-etalon viene ridotto quasi a zero.

In questo esempio preferito in cui tale motore che imprime una vibrazione è presente nell'apparecchiatura 200, le guarnizioni 80,80a hanno in aggiunta la funzione di efficiente accoppiamento della vibrazione del motore vibrante al primo canale, ovvero del motore allo schema ottico alle cavità formate dalle diverse superfici ottiche. Le guarnizioni sono in aggiunta facilmente sostituibili in caso di necessità.

L'attenuazione variabile del segnale ottico introdotta dal contenitore 200 non influenza la misura TDLAS nel primo canale poiché l'intensità della modulazione di ampiezza imposta al segnale ottico viene usata come riferimento di normalizzazione. L'apparecchiatura 100 esegue infatti una normalizzazione della misura utilizzando il valore quadratico medio dell'ampiezza (RMS) del segnale acquisito dalla sezione A/D (segnale del rivelatore 30 trasformato in digitale, come antecedentemente menzionato,

si veda la figura 2). E' presente inoltre un controllo di guadagno programmabile via software per sfruttare l'intera dinamica del convertitore A/D (fig. 2) indipendentemente dal tipo di contenitore 200 da misurare. Si tratta di un controllo automatico di guadagno realizzato da un commutatore digitale (non visualizzato) che varia la transimpedenza dello stadio amplificatore del fotodiodo 30 in modo da mantenere l'ampiezza del segnale acquisito entro limiti prestabiliti per evitare saturazione (nel caso di guadagno eccessivo) o basso rapporto segnale rumore (nel caso di guadagno insufficiente). L'accoppiamento del segnale ricevuto dal fotodiodo 30 ai successivi stadi di amplificazione ed acquisizione è realizzato in AC poiché la forte componente in banda base del segnale non è d'interesse per la misura (che si avvale delle sole componenti prima e seconda armonica 1f e 2f) ed andrebbe a limitare la risoluzione nella digitalizzazione. Il segnale ottico a livello del fotodiodo 30 è costituito infatti da una forte componente DC dovuta alla potenza emessa dal laser 10 e da una fluttuazione triangolare alla frequenza di scansione dovuta alla forma d'onda che esegue la scansione in lunghezza d'onda tramite modulazione della corrente del laser. Tali due componenti, di forte intensità rispetto alla modulazione sinusoidale, non sono d'interesse per la misura WMS.

L'apparecchiatura messa a punto si è dimostrata capace di funzionare anche in situazioni caratterizzate da un rapporto segnale rumore estremamente basso, tipiche delle bottiglie di vetro scuro; è stato altresì ottenuto un elevato livello di immunità rispetto ai disturbi introdotti dall'illuminazione ambiente.

RIVENDICAZIONI

1. Una apparecchiatura (100) per la misura della concentrazione di un gas all'interno di un contenitore sigillato (200) otticamente trasparente per almeno una sua porzione, detto contenitore (200) contenente una miscela di gas includente detto gas da misurare, detta apparecchiatura comprendendo:

- una sorgente laser regolabile (10) atta ad emettere un fascio laser (F) ad una determinata lunghezza d'onda, detta sorgente essendo posizionata in modo tale che detto fascio laser attraversi la porzione otticamente trasparente del contenitore (200) che contiene la miscela includente il gas di cui è da misurare la concentrazione;
- un rivelatore (30) atto a rilevare il fascio laser (F) che è attenuato dall'assorbimento del gas di cui è da misurare la concentrazione; detto rivelatore (30) emettendo come output un dato rappresentante uno spettro di assorbimento del gas di cui è da misurare la concentrazione; detta sorgente laser (10) e detto rivelatore (30) formando un primo canale di misura;

caratterizzata dal fatto di comprendere ulteriormente

- una seconda sorgente laser (110) atta ad emettere un secondo fascio laser (F') ad una determinata lunghezza d'onda, detta seconda sorgente essendo posizionata in modo tale che detto secondo fascio laser attraversi la porzione otticamente trasparente del contenitore (200) che contiene detta miscela di gas;
- un secondo rivelatore (130) atto a rilevare il secondo fascio laser (F') che è attenuato dall'assorbimento di un secondo gas in detta miscela;

- detto secondo rivelatore (130) emettendo come output un dato rappresentante un secondo spettro di assorbimento di detto secondo gas; detta seconda sorgente laser (110) e detto secondo rivelatore (130) formando un secondo canale di misura;
- 5 - un dispositivo di calcolo (40) atto a utilizzare parametri di detto primo e detto secondo spettro di assorbimento per il calcolo della concentrazione di detto gas da misurare.
- 10 2. L'apparecchiatura (100) secondo la rivendicazione 1, in cui detta sorgente laser (10) è una sorgente laser regolabile per l'implementazione di una misura di spettroscopia di assorbimento a diodo laser sintonizzabile TDLAS e un segnale di modulazione della lunghezza d'onda WMS è inviato a detta sorgente laser (10) così da ottenere un fascio laser modulato.
- 15 3. L'apparecchiatura (100) secondo la rivendicazione 2, in cui detto segnale di modulazione a detta sorgente laser (10) è analogico e il corrispondente segnale proveniente da detto rivelatore (30) è trasformato in un segnale digitale.
- 20 4. L'apparecchiatura (100) secondo una o più delle rivendicazioni precedenti, includente una guarnizione (80;80a) disposta tra detta sorgente laser (10) e detto contenitore (200) e/o tra detto contenitore (200) e detto rivelatore (30) così da intercettare detto fascio laser (F) in tutto il suo cammino ottico tra detta sorgente laser (10) e detto contenitore (200) e/o tra detto contenitore (200) e detto rivelatore (30).
- 25 5. L'apparecchiatura (100) secondo la rivendicazione 4, in cui detta

guarnizione (80) include una lente convergente per convergere il fascio laser (F) prima dell'ingresso in detto contenitore (200).

6. L'apparecchiatura secondo la rivendicazione 4 o 5, in cui l'indice di rifrazione della guarnizione (80,80a) è pari all'indice di rifrazione del materiale in cui è realizzato detto contenitore (200) ± 0.1 .

7. L'apparecchiatura (100) secondo una o più delle rivendicazioni precedenti, in cui detto dispositivo di calcolo (40) è atto a calcolare dai parametri del secondo spettro acquisito da detto secondo canale di misura la pressione di detta miscela di gas presente in detto contenitore (200), e, usando detto valore della pressione, ottenere detta concentrazione del gas di cui è da misurare la concentrazione, dai parametri dello spettro di detto gas di cui è da misurare la concentrazione.

8. L'apparecchiatura (100) secondo la rivendicazione 7, in cui detto dispositivo di calcolo (40) ricava il valore di detta concentrazione ricavando detta pressione totale della miscela dai parametri del secondo spettro di assorbimento e calcolando l'intensità del picco della riga di assorbimento dello spettro di detto gas di cui è da misurare la concentrazione effettuata da detto primo canale.

9. L'apparecchiatura secondo la rivendicazione 7 od 8, in cui detto dispositivo di calcolo (40) include una memoria in cui è memorizzata una pluralità di curve di calibrazione, ciascuna curva mette in corrispondenza per uno specifico valore di concentrazione del gas di cui è da misurare la concentrazione i valori del picco della riga di assorbimento di detto primo spettro di assorbimento con i valori della

pressione totale di detta miscela di gas contenuta in detto contenitore (200).

10.L'apparecchiatura (100) secondo una o più delle rivendicazioni precedenti, includente un motore per mettere in vibrazione detta apparecchiatura (100).

5

CLAIMS

1. Apparatus (100) for measuring the concentration of a gas in a sealed container (200) at least a portion of which is optically transparent, the container (200) containing a mixture of gases including the gas to be measured, the apparatus comprising:

- a tunable laser source (10) designed to transmit a laser beam (F) at a predetermined wavelength, the source being positioned such that the laser beam passes through the optically transparent portion of the container (200) which contains the mixture including the gas whose concentration is to be measured,

- a detector (30) designed to detect the laser beam (F) which is attenuated by the absorption of the gas whose concentration is to be measured, the detector (30) transmitting as output a datum representing an absorption spectrum of the gas whose concentration is to be measured, the laser source (10) and the detector (30) forming a first measurement channel,

characterized in that it further comprises:

- a second laser source (110) designed to transmit a second laser beam (F') at a predetermined wavelength, the second source being positioned such that the second laser beam passes through the optically transparent portion of the container (200) containing the mixture of gases,

- a second detector (130) designed to detect the second laser beam (F') which is attenuated by the absorption of a second gas in the mixture, this second detector (130) transmitting as output a datum representing
5 a second absorption spectrum of the second gas, the second laser source (110) and the second detector (130) forming a second measurement channel,

- a calculation device (40) designed to use parameters of the first and second absorption spectra to
10 calculate the concentration of the gas to be measured.

2. Apparatus (100) according to claim 1, wherein the laser source (10) is a tunable laser source for carrying out an absorption spectroscopy measurement using a tunable diode laser TDLAS and a wavelength modulation signal WMS is
15 supplied to the laser source (10) in order to obtain a modulated laser beam.

3. Apparatus (100) according to claim 2, wherein the modulation signal to the laser source (10) is analogue and the corresponding signal from the detector (30) is
20 converted into a digital signal.

4. Apparatus (100) according to one or more of the preceding claims, including a gasket (80; 80a) disposed between the laser source (10) and the container (200) and/or between the container (200) and the detector (30) so
25 as to intercept the laser beam (F) over its entire optical

path between the laser source (10) and the container (200) and/or between the container (200) and the detector (30).

5 5. Apparatus (100) according to claim 4, wherein the gasket (80) includes a converging lens in order to converge the laser beam (F) before it enters the container (200).

6. Apparatus according to claim 4 or 5, wherein the index of refraction of the gasket (80; 80a) is equal to the index of refraction of the material from which the container (200) is made ± 0.1 .

10 7. Apparatus (100) according to one or more of the preceding claims, wherein the calculation device (40) is designed to calculate the pressure of the mixture of gases in the container (200) from the parameters of the second spectrum acquired from the second measurement channel and,
15 using this pressure value, to obtain the concentration of the gas whose concentration is to be measured from the parameters of the spectrum of the gas whose concentration is to be measured.

20 8. Apparatus (100) according to claim 7, wherein the calculation device (40) obtains the value of this concentration by obtaining the total pressure of the mixture from the parameters of the second absorption spectrum and calculating the intensity of the peak of the absorption spectrum line of the gas whose concentration is
25 to be measured provided by the first channel.

9. Apparatus according to claim 7 or 8, wherein the calculation device (40) includes a memory in which a plurality of calibration curves is stored, each curve relating, for a specific concentration value of the gas
5 whose concentration is to be measured, the values of the peak of the absorption line of the first absorption spectrum with the values of the total pressure of the mixture of gases contained in the container (200).

10. Apparatus (100) according to one or more of the
10 preceding claims, including a motor designed to cause the apparatus (100) to vibrate.

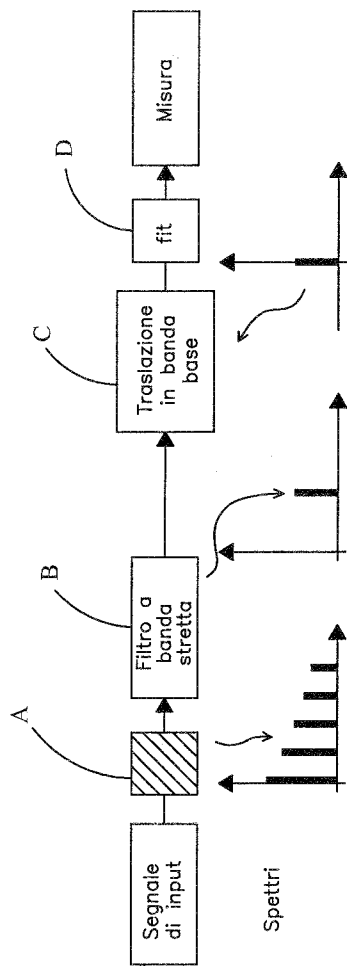


Fig. 1

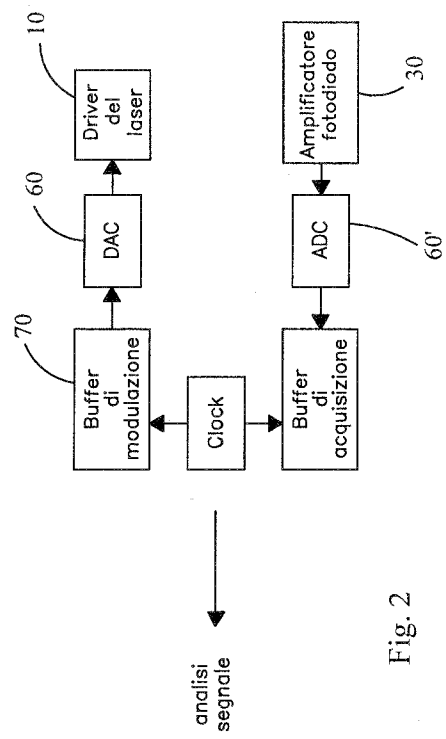
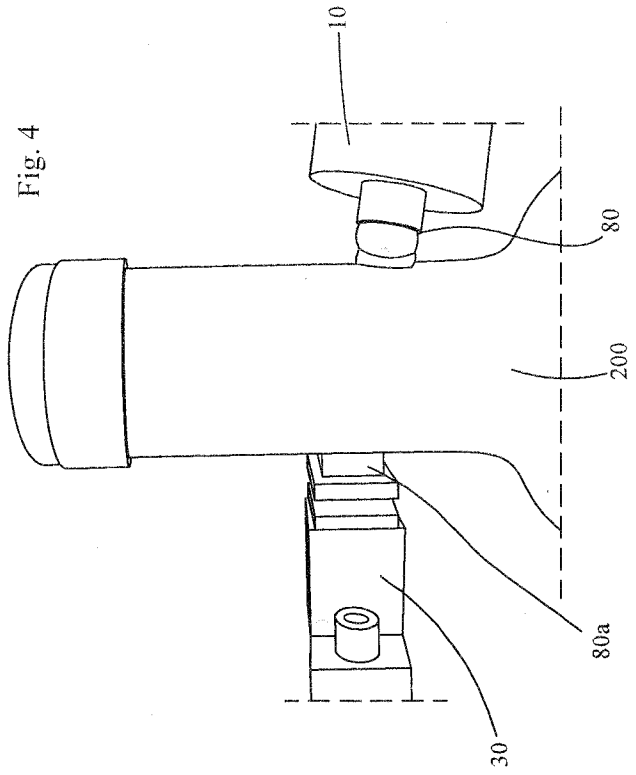
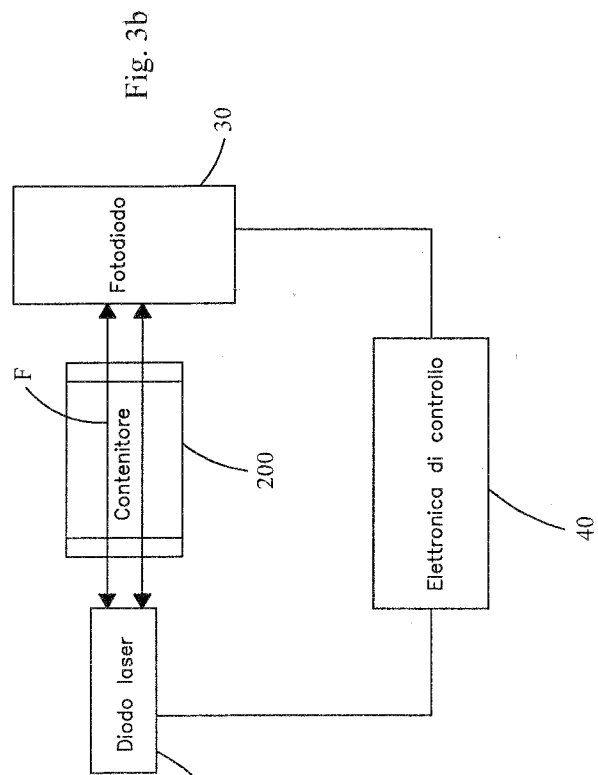
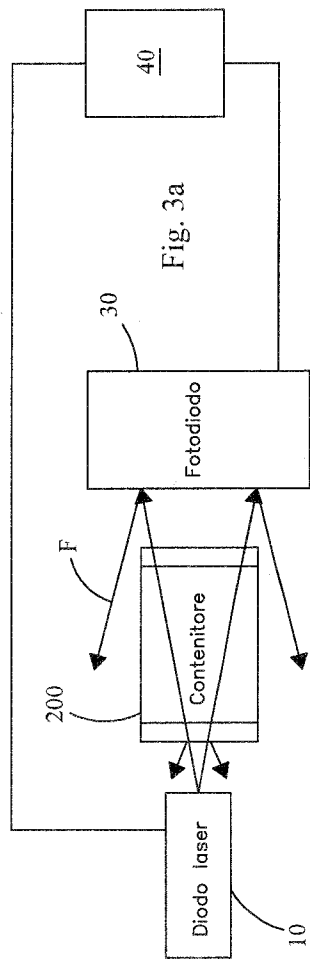


Fig. 2



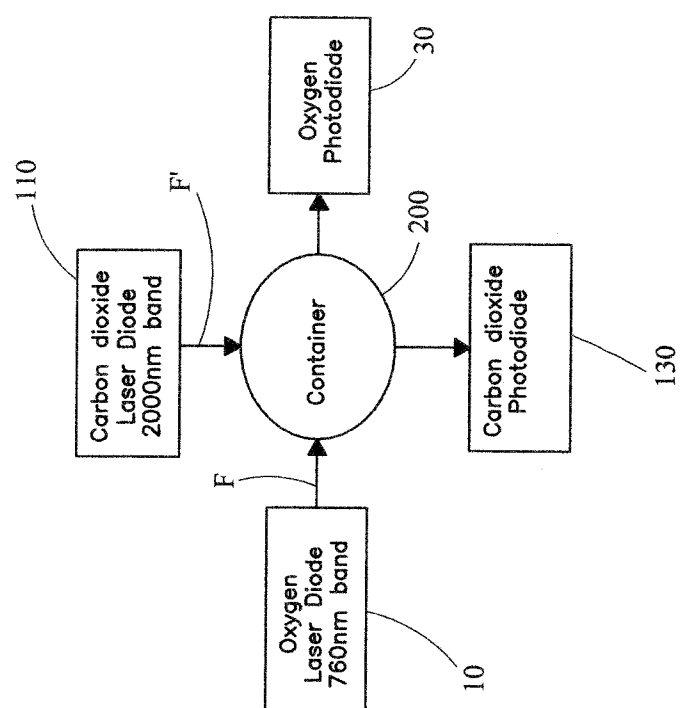


Fig. 5

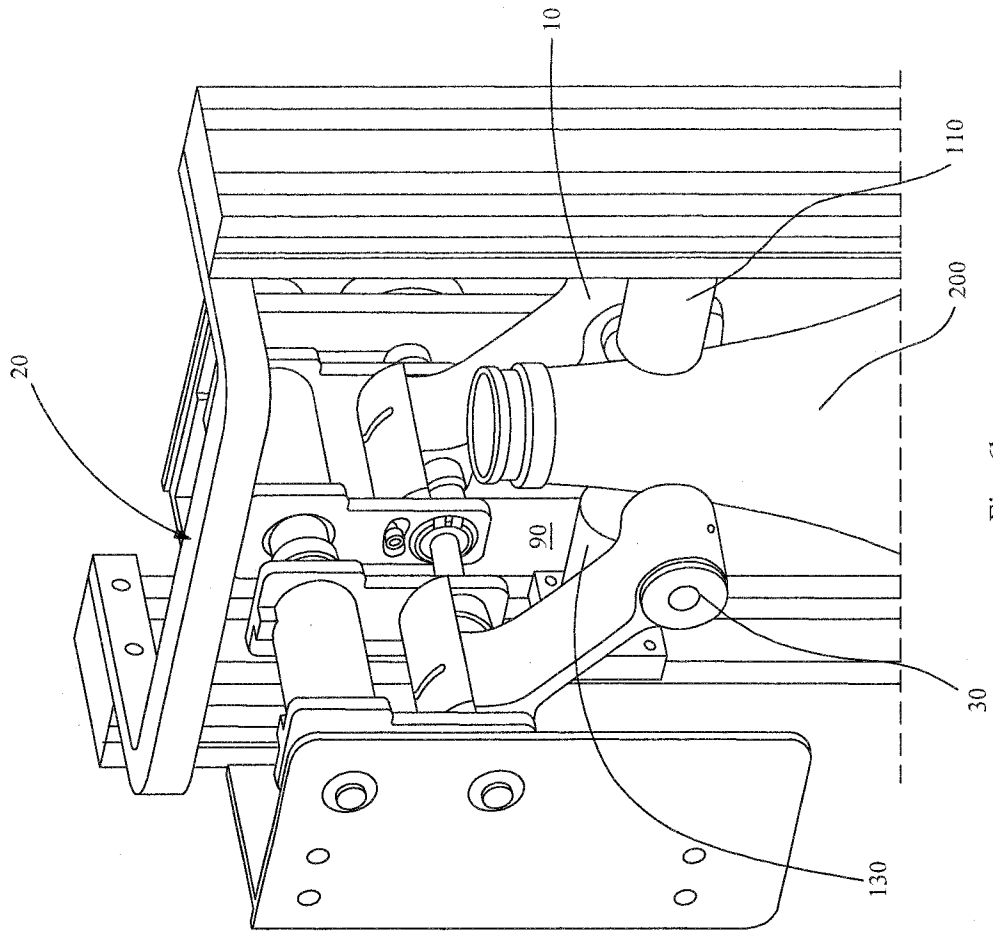


Fig. 6b

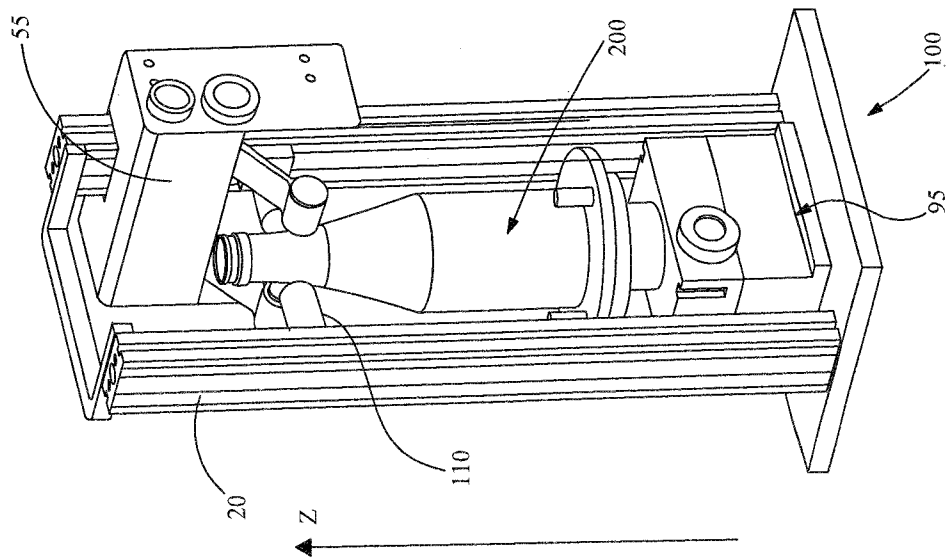


Fig. 6a

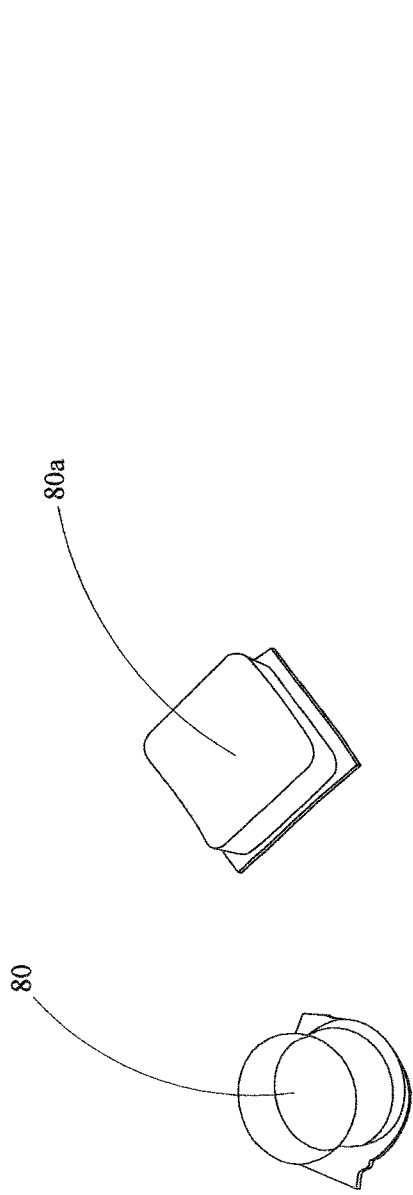


Fig. 7

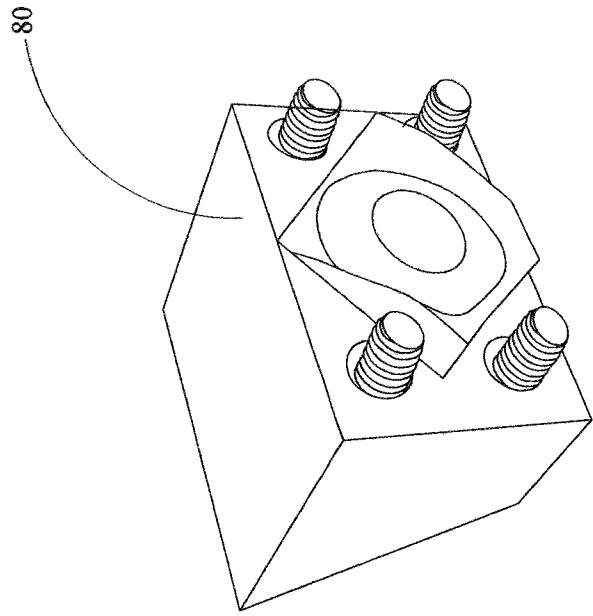


Fig. 8

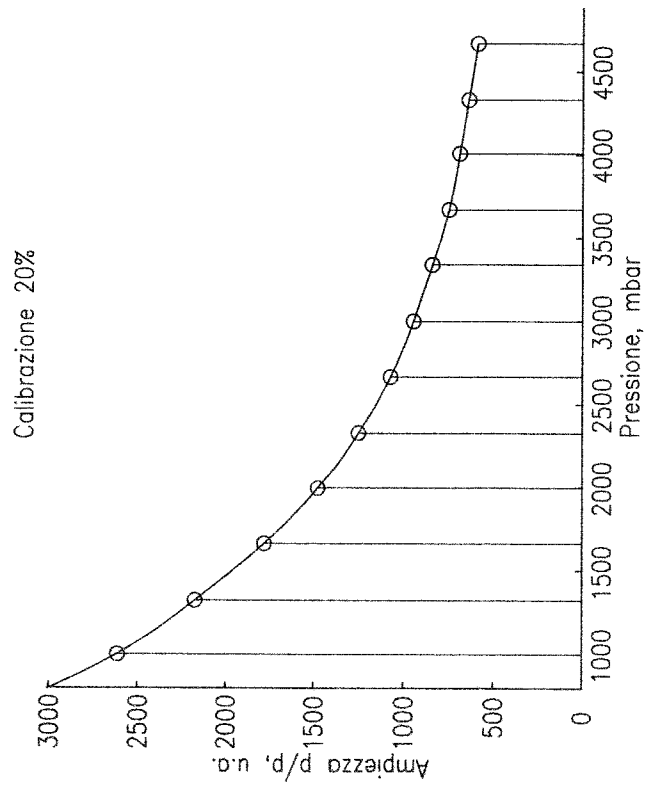


Fig. 9

