

Centro Regionale di Competenza
Analisi e Monitoraggio del Rischio Ambientale

Istituto Nazionale di Ottica Applicata
Sezione di Napoli

MIRTuS

Spettrometro nel medio infrarosso per il monitoraggio
ad alta sensibilità di gas inquinanti ed emissioni vulcaniche



Manuale tecnico a cura di:

Gianluca Gagliardi
Pasquale Maddaloni
Roberto Abbate
Paolo De Natale



Centro Regionale di Competenza
Analisi e Monitoraggio del Rischio Ambientale

Istituto Nazionale di Ottica Applicata
Sezione di Napoli

MIRTuS

Spettrometro nel medio infrarosso per il monitoraggio
ad alta sensibilità di gas inquinanti ed emissioni vulcaniche

Manuale tecnico a cura di:

Gianluca Gagliardi
Pasquale Maddaloni
Roberto Abbate
Paolo De Natale

Centro Regionale di Competenza
Analisi e Monitoraggio del Rischio Ambientale
Polo delle Scienze e delle Tecnologie
Dipartimento di Scienze Fisiche
C/o Facoltà di Ingegneria - Via Nuova Agnano, 11 - III° Piano
80125 - Napoli - Italy
www.amra.unina.it
ambiente@na.infn.it
Telefono +39 081 76-85125/124/115
Fax. +39 081 76-85144

Autori

Gianluca Gagliardi, Pasquale Maddaloni, Roberto Abbate, Paolo De Natale
Istituto Nazionale di Ottica Applicata - Sezione di Napoli

Coordinamento editoriale

doppiavoce

www.doppiavoce.it

Copyright © 2004 Università degli Studi di Napoli "Federico II" - CRdC-AMRA

Tutti i diritti riservati

È vietata ogni riproduzione

Indice

Introduzione	5
Descrizione tecnica del sistema MIRTuS	8
Possibili sviluppi e applicazioni	12
Bibliografia	14

Introduzione

Negli ultimi decenni, i sensori basati su metodi ottici hanno trovato largo impiego nei sistemi di monitoraggio di gas atmosferici così come nella misura di parametri fisici ambientali, quali deformazioni meccaniche o variazioni di temperatura.

Una parte considerevole dei dispositivi disponibili in commercio presenta serie limitazioni per quanto concerne i livelli di accuratezza, precisione e sensibilità richiesti per diverse applicazioni di interesse. Tra queste, il controllo delle concentrazioni di gas inquinanti o di gas a effetto serra in atmosfera, con particolare riferimento agli ambienti urbani e alle aree a rischio vulcanico. Per queste applicazioni, infatti, si avverte da tempo la mancanza di strumentazione affidabile e adeguata per analisi in tempo reale delle emissioni gassose che si accompagnano all'attività di tali aree. I gas rilasciati da fumarole vulcaniche, ad esempio, sono veicolo di informazioni sullo stato della camera magmatica sottostante, dal momento che le variazioni temporali della loro composizione possono essere messe in relazione alle reazioni chimiche che hanno luogo durante i movimenti del magma verso la superficie.

I procedimenti tradizionali di analisi di sostanze gassose si sono basati, per lungo tempo, su consolidati metodi analitici da laboratorio che prevedono un campionamento sul campo e una misura distanziata nel tempo attraverso, ad esempio, gas-cromatografia e spettrometria di massa. Successivamente, è nata l'esigenza di disporre di informazioni più accurate, derivanti da dati sperimentali raccolti *in situ* e in tempo reale per studiare le dinamiche dei processi ambientali e verificare i modelli teorici. A molte di queste esigenze possono rispondere in modo appropriato i sensori ottici. Tra i più diffusi, per la misura di concentrazione di gas, come CO_2 , H_2O o CH_4 , vi sono analizzatori di tipo non dispersivo basati su sorgenti di radiazione incoerente (ad es. Infrared Gas Analyzer). Questi si presentano come strumenti estremamente facili all'utilizzo, essendo il risultato di lunghi processi di ingegnerizzazione, e mostrano elevati livelli di riproducibilità nei valori di concentrazione in condizioni di laboratorio. Ciononostante, in alcuni casi pratici, essi si rivelano

scarsamente selettivi e incapaci di misure accurate in ambienti a composizione molto diversa da quella dell'aria ambiente. Ciò è legato al loro stesso principio di funzionamento, che consiste in una misura d'assorbimento integrato su intere bande della specie in esame, senza distinzione rispetto alla presenza di altre specie isotopiche o eventuali gas interferenti. Inoltre, alcuni tra questi dispositivi non permettono di effettuare misure in campo per tempi lunghi senza la necessità di una calibrazione periodica con miscele gassose standard.

In anni più recenti, si sono affacciati al mondo dei sensori alcuni prototipi innovativi basati su sorgenti laser a diodo semiconduttore, spesso in grado di raggiungere sensibilità estremamente spinte [1]. Questa tipologia di laser, rispetto ad altre sorgenti, presenta svariati vantaggi in termini di dimensioni, costi e facilità d'uso e può avvalersi, tra l'altro, della tecnologia in fibra ottica recentemente sviluppata per le telecomunicazioni. In alcuni casi, però, i metodi di misura si basano su procedure alquanto elaborate e non sono in grado di fornire misure quantitative in ogni condizione esterna, dimostrando come apparati estremamente sofisticati e sensibili non sempre risultino affidabili. In questo contesto si inserisce l'attività svolta, negli ultimi anni, dal gruppo di lavoro della sezione di Napoli dell'INOA che, già nell'ambito di un precedente progetto in collaborazione con istituti italiani e stranieri (Progetto triennale 2000-2003 "Sviluppo di un sistema spettroscopico integrato per la rivelazione remota e in continua di gas vulcanici", finanziato dal Dipartimento per la Protezione Civile attraverso il Gruppo Nazionale di Vulcanologia dell'INGV), ha realizzato uno spettrometro laser da campo, operante nel vicino infrarosso, per misure simultanee, in tempo reale, delle concentrazioni di acqua e anidride carbonica direttamente in siti vulcanici [2]. Il metodo di misura, semplice e accurato, garantisce prestazioni confrontabili e, in diversi casi, migliori di molti comuni dispositivi commerciali, mostrando inoltre la possibilità di lavorare in ambienti chimicamente aggressivi e in presenza di specie diverse [3].

Un notevole passo in avanti è stato compiuto con la messa a punto di nuove sorgenti di radiazione coerente nel medio infrarosso. La possibilità di esplorare nuove regioni dello spettro, in particolare l'intervallo tra 2,5 e 3,5 micron, in cui non esistono

attualmente sorgenti laser commerciali, è fondamentale per incrementare la sensibilità e la precisione nella rivelazione di sostanze gassose. Infatti, a queste lunghezze d'onda, alcune delle principali molecole di interesse ambientale presentano le loro bande vibrazionali più intense ed è quindi possibile sfruttare in modo più efficiente i principi della spettroscopia in assorbimento [4]. Lo spettrometro MIRTuS (Mid-InfraRed Tunable Spectrometer) che è stato realizzato, nell'ambito delle attività del Centro Regionale di Competenza per l'Analisi e il Monitoraggio del Rischio Ambientale, viene descritto nel seguito di questo manuale. Esso si fonda su un sistema di generazione, cosiddetto "in differenza di frequenza", in cui due fasci laser, nel vicino infrarosso, vengono miscelati in un cristallo non lineare, generando radiazione coerente a una lunghezza d'onda nell'intorno di 3 micron.

Descrizione tecnica del sistema MIRTuS

Il sistema MIRTuS (Mid-InfraRed Tunable Spectrometer) è uno spettrometro per la rivelazione di gas atmosferici, basato su una sorgente accordabile di tipo DFG ("Difference-Frequency Generation") che emette nell'intorno di 3 micron. L'apparato DFG è illustrato schematicamente in Figura 1. Esso fa uso di una coppia di sorgenti laser in continua, operanti nel vicino infrarosso, che vengono miscelate in un cristallo non lineare. La prima consiste in un laser a diodo semiconduttore (TOPTICA mod. LD-1050), che opera a una lunghezza d'onda compresa nell'intervallo 1026-1066 nm, montato in configurazione di cavità estesa per ridurre la larghezza dello spettro di emissione (200÷300 kHz). La potenza del fascio di uscita viene amplificata a circa 0,6 W per mezzo di un amplificatore a doppio stadio in fibra ottica drogata con Yb (IPG mod. YAM-1-1045-1070). La seconda sorgente (IPG mod. ELT-5-CL-SF) si fonda su uno schema analogo, in cui un laser a diodo in cavità estesa, operante tra 1540 e 1605 nm, viene amplificato da un doppio amplificatore a Er, già internamente integrato. Le potenze di uscita, in questo intervallo spettrale, partono da 3 W fino a un massimo di 5 W tra 1540 e 1570 nm.

Uno specchio diecrico accoppia simultaneamente le radiazioni a 1,55 e 1,06 micron all'interno di un cristallo di niobato di litio (PPLN) rivestito di materiale antiriflesso sulle facce di ingresso e di uscita (Deltronic). Il cristallo, dotato di suscettibilità elettrica del secondo ordine, si comporta da mezzo non lineare e produce, quindi, a partire dai fasci di pompa di frequenze ν_1 e ν_2 , un terzo campo oscillante alla frequenza differenza $\nu_1 - \nu_2$. Affinché tale processo abbia luogo in maniera efficiente, le onde elettromagnetiche interagenti nel mezzo devono restare in fase durante la propagazione, realizzando il cosiddetto "*phase matching*".

Il cristallo è di tipo "*periodically poled*" e presenta più canali di periodo differente (intorno a 30 μm). Questa proprietà permette di accrescere notevolmente l'efficienza di conversione e quindi la potenza della radiazione prodotta, nel medio infrarosso, per mezzo di un processo denominato "*quasi phase mat-*

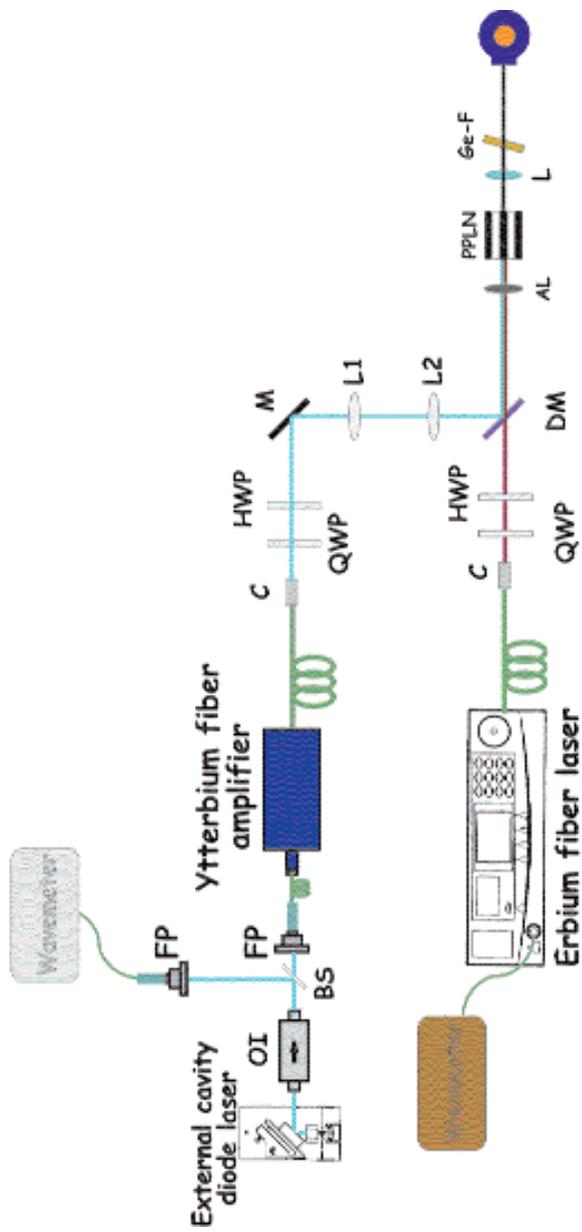


Fig. 1. Schema dell'apparato.

ching" (QPM). Per soddisfare le condizioni di QPM, i fasci laser uscenti dagli amplificatori in fibra vengono perfettamente sovrapposti nel cristallo e le loro dimensioni trasverse rese sostanzialmente uguali per mezzo di un telescopio (L1, L2). Le polarizzazioni vengono invece controllate da due coppie di lamine a semionda e a quarto d'onda (HWP, QWP), mentre la temperatura, che ha influenza diretta sugli indici di rifrazione del mezzo, viene mantenuta a un valore ben determinato mediante un sistema di stabilizzazione attivo. In tal modo, vista l'accordabilità e la potenza delle sorgenti di pompa, è possibile generare radiazione con elevate caratteristiche di purezza spettrale, in un intervallo di lunghezze d'onda che va da 2,9 a 3,5 μm circa, con potenze massime di 1-2 mW. Variazioni di lunghezza d'onda della radiazione prodotta possono essere effettuate agendo sulle sorgenti di pompa e regolando opportunamente la temperatura del cristallo. Un "*lambda-meter*" interferometrico permette di monitorare, con un'accuratezza di $1 \cdot 10^{-7}$ (Burleigh WA1500), le lunghezze d'onda delle sorgenti originarie, attraverso un separatore di fascio (BS) che preleva una piccola porzione della radiazione a 1,55 e 1,06 micron. Le caratteristiche spaziali del fascio infrarosso possono essere studiate grazie a una telecamera (INDIGO mod. MerlinLab) costituita da una matrice di rivelatori InSb, raffreddati ad azoto liquido, le cui immagini sono direttamente acquisite da un personal computer attraverso un'interfaccia grafica. Un esempio è riportato in Figura 2. È interessante notare come il profilo d'intensità sia estremamente vicino a quello di un fascio gaussiano. Ciò è principalmente legato alle caratteristiche dei due fasci di pompa, provenienti entrambi da amplificatori in fibra ottica. Il generatore di radiazione può essere efficacemente utilizzato a fini spettroscopici, dato che la lunghezza d'onda delle sorgenti a diodo può essere accordata in maniera sufficientemente fine da portarsi in coincidenza di una prescelta riga d'assorbimento molecolare. A questo scopo, sul percorso del fascio infrarosso, è stata allineata una cella di vetro, con finestre anti-riflesso e connessioni da alto vuoto, che permettono il collegamento a una pompa turbomolecolare e a recipienti di gas puri. La pressione in cella è monitorata da una coppia di misuratori di pressione assoluti. In trasmissione alla cella è predisposto un sistema di rivelazione basato su un rivelatore fotovoltaico InAs,

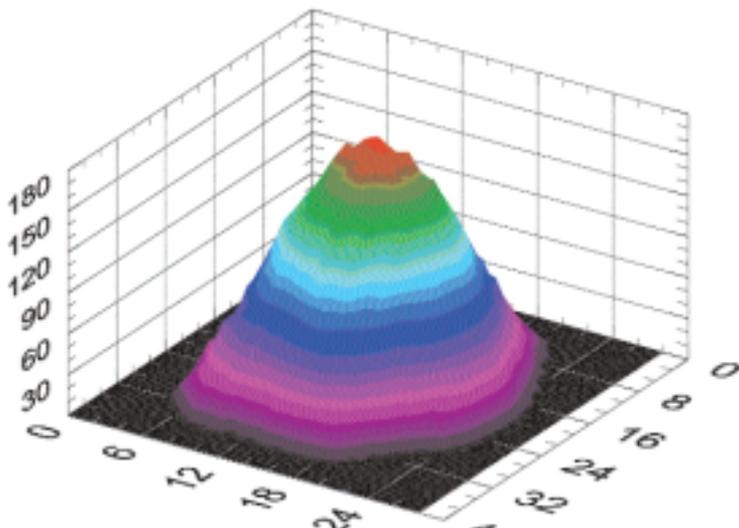


Fig. 2. Immagine tridimensionale del fascio DFG a 3 micron.

dotato di raffreddatore termoelettrico, e un preamplificatore con banda di 1 MHz. Inviando una rampa di tensione all'alimentatore di corrente di uno dei due laser nel vicino infrarosso, la sua lunghezza d'onda, e conseguentemente quella della radiazione "differenza" generata nel cristallo, viene variata linearmente nel tempo (scansione). Quando tale lunghezza d'onda è praticamente risonante con una riga d'assorbimento della specie presente in cella, dal segnale d'uscita del fotorivelatore è possibile osservare con continuità il profilo della riga grazie alla scansione di corrente. Dallo spettro d'assorbimento stesso si ricava direttamente il valore di concentrazione della specie in esame. In base ai principi della spettroscopia in assorbimento, ciò è possibile misurando l'area delimitata dal profilo della riga d'assorbimento, quando siano note l'intensità della transizione in esame e la lunghezza del cammino di interazione (i dati spettroscopici di gran parte delle specie molecolari atmosferiche sono disponibili nella banca dati internazionale HITRAN). Una cella a riflessioni multiple e una cavità ottica ad alta finezza sono state inoltre previste allo scopo di accrescere il cammino d'assorbimento e quindi la sensibilità dello strumento.

Possibili sviluppi e applicazioni

Lo spettrometro MIRTuS, costituito dal sistema di generazione di radiazione nel medio infrarosso, dalla cella per campioni gassosi e dal sistema di rivelazione, si presta ad analisi in campo di specie chimiche presenti in tracce in aria. Nella regione spettrale in cui opera lo strumento hanno luogo alcune delle vibrazioni fondamentali, con corrispondenti intense bande d'assorbimento, di molecole di estremo interesse atmosferico e geofisico. Per citarne alcune, il metano e il biossido d'azoto, tra 3,1 e 3,4 micron, il protossido d'azoto, il vapore acqueo, l'ammoniacca e l'acido solforico, tra 2,9 e 3 micron. Per il metano, ad esempio, MIRTuS è in grado di rivelare gli assorbimenti dovuti alla banda vibrazionale di "*stretching*" ν_4 , centrata a 3000 cm^{-1} . L'intervallo compreso tra 3,185 e 3,445 micron è particolarmente denso di transizioni rotazionali appartenenti a tale banda, con intensità di riga che variano tipicamente nell'intervallo di $10^{-19}\text{ cm}^2/\text{molecola}$. In termini pratici, questi valori indicano che se un fascio di radiazione coerente a 3 micron attraversa, per un cammino di 1 metro, un campione di metano puro che si trovi alla pressione di 10 mTorr, esso assorbe già il 60% della potenza luminosa incidente. Nel caso di rivelazione diretta del metano in aria, la sensibilità dell'apparato risente in parte dell'effetto di allargamento omogeneo delle righe di assorbimento dovuto alla pressione totale. Ciononostante, a partire dai dati precedenti, si può stimare che le minime concentrazioni rilevabili di metano in aria variano approssimativamente da 1 a 10 ppb, ovvero diversi ordini di grandezza al di sotto del valore atmosferico medio. **L'elevatissima risoluzione dello spettrometro, legata principalmente alle sorgenti laser di partenza, permette inoltre sia di distinguere la specie di interesse da altre sostanze gassose, eventualmente presenti nell'ambiente di misura, sia di discriminare tra specie isotopiche diverse del metano stesso (ad es. $^{13}\text{CH}_4$, $^{12}\text{CH}_3\text{D}$) [5, 6].**

Come già accennato nell'introduzione di questo manuale, esistono in commercio svariati dispositivi basati su sorgenti incoerenti. Al contrario, i sensori funzionanti con sorgenti laser sono, allo stato attuale, scarsamente presenti sul mercato del settore.

Ciò dipende dal fatto che solo di recente i laser si sono affacciati al mondo dei sensori per applicazioni in campo e, quindi, la maggior parte dei dispositivi esistenti si trova ancora a uno stadio prototipale. La maggior parte di essi viene infatti realizzata e ottimizzata per applicazioni specifiche e richiede pertanto la necessaria fase di sperimentazione e caratterizzazione. **In una successiva fase di sviluppo lo spettrometro verrà montato su una "breadboard" portatile e assemblato in maniera estremamente compatta.** Tra le modifiche più importanti: un sistema di miscelazione in fibra ottica (WDM) che permetterà di allineare e sovrapporre direttamente il cammino dei due fasci primari diretti al cristallo non lineare, semplificando notevolmente l'apparato. In tal modo, per l'utilizzo sul campo, si potrà operare "in remoto" sfruttando i vantaggi della propagazione in fibra dei fasci nel vicino infrarosso e generando direttamente la radiazione a 3 micron in un cristallo sigillato, posto in prossimità del sito di misura. Una routine LABVIEW per l'acquisizione e l'elaborazione dati da personal computer, già sviluppata per lo spettrometro laser, realizzato all'INOA per il vicino infrarosso, permetterà di ricavare tutte le informazioni relative alle concentrazioni gassose in tempo reale. Il prototipo sviluppato si presterebbe così alle implementazioni necessarie a una versione ingegnerizzata.

L'insieme dei soggetti di mercato interessati a MIRTuS è principalmente costituito dagli Enti e le Ditte che operano nel settore del monitoraggio dell'inquinamento atmosferico, dei vulcani attivi e delle aree geotermiche, come il Dipartimento della Protezione Civile, l'Agenzia Regionale per la Protezione Ambientale della Campania (ARPAC) o i Comuni e le Regioni interessati al controllo della qualità dell'aria in prossimità di centri urbani e discariche.

Bibliografia

1. Werle P. A review of recent advances in semiconductor laser based gas monitors. *Spectrochim Acta A* 1998;54:197.
2. Gagliardi G, Restieri R, De Biasio G, De Natale P, Cotrufo F, Gianfrani L. Quantitative diode-laser absorption spectroscopy near 2 μm and high precision measurements of CO_2 concentration. *Rev Sci In* 2001;72:4228.
3. Rocco A, De Natale G, De Natale P, Gagliardi G, Gianfrani L. A diode laser based spectrometer for in-situ measurements of volcanic gases. *Appl Phys B* 2004;78:235.
4. Richter D, Lancaster DG, Tittel FK. Development of an automated diode-laser-based multicomponent gas sensor. *Appl Opt* 2000;39:4444.
5. Erdélyi M, Richter D, Tittel FK. $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ isotopic ratio measurements using a difference frequency-based sensor operating at 4.35 μm . *Appl Phys B* 2002;75:289.
6. Kosterev AA, Curl RF, Tittel FK, Gmachl C, Capasso F et al. Methane concentration and isotopic composition measurements with amid-infrared quantum-cascade laser. *Opt Lett* 1999;24:1762.

Finito di stampare nel mese di marzo 2004
presso la LEGMA/Napoli

