

Titre: Mesure de CO dans l'air ambiant par méthode photoacoustique
Title:

Auteurs: Lionel Bertrand
Authors:

Date: 1983

Type: Rapport / Report

Référence: Bertrand, L. (1983). Mesure de CO dans l'air ambiant par méthode photoacoustique. (Technical Report n° EP-R-83-04).
Citation: <https://publications.polymtl.ca/9527/>

Document en libre accès dans PolyPublie

Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/9527/>
PolyPublie URL:

Version: Version officielle de l'éditeur / Published version

Conditions d'utilisation: Tous droits réservés / All rights reserved
Terms of Use:

Document publié chez l'éditeur officiel

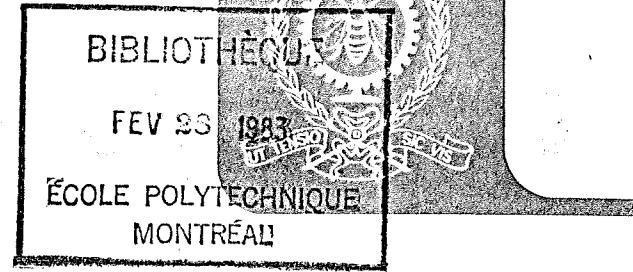
Document issued by the official publisher

Institution: École Polytechnique de Montréal

Numéro de rapport: EP-R-83-04
Report number:

URL officiel:
Official URL:

Mention légale:
Legal notice:



DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE

Mesure de CO₂ dans l'air ambiant

par Méthode Photoacoustique

Lionel (Bertrand)

Rapport technique EP-83-R-4

Février 1983

Ecole Polytechnique de Montréal

Campus de l'Université
de Montréal
Case postale 6070
Montréal
Montréal, Québec
H3C 3A7

1. OBJECTIFS

Le but de cette expérience est de mesurer des concentrations de CO₂ dans l'air variant de la concentration naturelle jusqu'à 10,000 PPM et plus. L'appareillage devra être simple, peu coûteux et fiable. De plus sa sensibilité minimum devra correspondre si possible à la mesure de la concentration naturelle de CO₂ dans l'air (318 PPM air sec "propre" au niveau de la mer - ref.1). Enfin de faible encombrement il sera éventuellement utilisé dans un appareil de détection du gaz carbonique (CO₂) en remplacement d'un détecteur conventionnel conçu sur le principe de mesure d'absorption par transparence.

2. PRINCIPE

La détection de tout composant gazeux atmosphérique, dans une limite de sensibilité souvent très bonne, peut très facilement se faire par une méthode photoacoustique. Par exemple on a pu détecter jusqu'à quelques parties par milliard de SO₂ dans l'air par une telle méthode (ref.2). Le principe est le suivant:

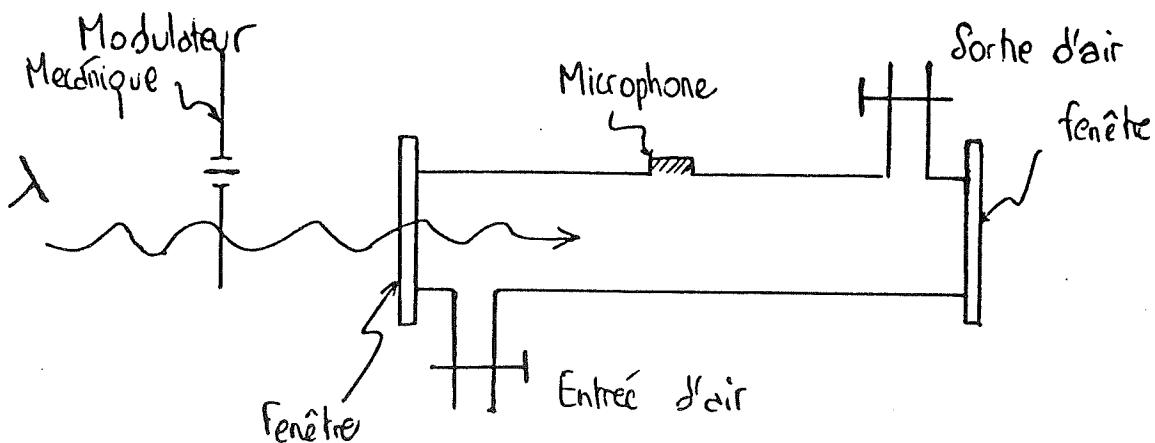


Fig 1:

Un faisceau lumineux de longueur d'onde λ appropriée pénètre dans une enceinte fermée (appelée cellule photoacoustique) où il est absorbé par le gaz à détecter. Ainsi la longueur d'onde devra justement correspondre à une bande d'absorption du gaz considéré; la méthode

sera d'autant plus précise que cette bande d'absorption est caractéristique de ce gaz seul.

Ainsi par un choix adéquat de longueur d'onde, l'absorption ne sera due qu'au gaz à détecter. Si la source lumineuse utilisée est modulée, par un modulateur mécanique, à une fréquence déterminée, l'absorption le sera aussi. Puis par relaxation des molécules excitées et par diffusion de la chaleur, il y aura création d'une onde de pression dans l'enceinte fermée. Cette onde de pression pourra être détectée par un microphone si la fréquence est dans la bande passante du microphone.

Dans le cas général, les conditions sont telles (relaxation rapide des molécules - fréquence de modulation suffisamment élevée - diffusion thermique rapide) que le signal photoacoustique détecté s'exprime par la relation (Ref.3).

$$\Delta P(f) = \frac{(\gamma - 1)}{\sqrt{2} \pi^2 f} \frac{1}{V} W \alpha \ell$$

où ΔP est la valeur rms, en N/m^2 (pascal) de l'onde de pression; γ est le rapport des chaleurs spécifiques à volume constant et à pression constante

$\gamma = C_p/C_v \approx 1.66$ pour les gaz en général;

f est la fréquence de modulation (en Hz);

V est le volume de la cellule (en m^3);

W est la puissance crête de la source lumineux à la longueur d'onde λ ;

α est le coefficient d'absorption correspondant à la bande choisie (en m^{-1});

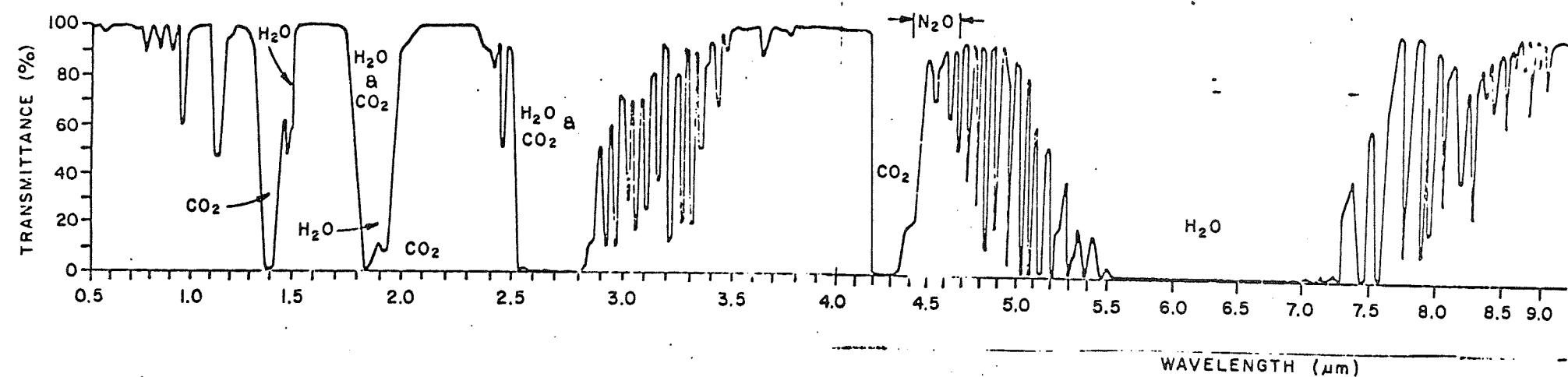
ℓ est la longueur de la cellule (en m).

Au total il est possible de détecter les composants gazeux atmosphériques par cette méthode. Les difficultés sont toutefois nombreuses:

- choix de la bande d'absorption (α le plus grand possible)
- niveau de détection ($\alpha = \sigma N$, σ section efficace d'absorption, N concentration)
- disponibilité d'une source lumineuse puissante dans cette bande (W le plus grand possible)
- cellule fermée de faible volume (V le plus petit possible)
- fréquence appropriée (f petite mais dans la bande passante du microphone, compatible avec les conditions de relaxation et de transfert thermique, suffisamment élevée pour diminuer le bruit électronique ...)

Page 3

ATMOSPHERIC TRANSMISSION



Transmission of 1000 foot horizontal air path at sea level,
5.7 mm precipitable water, 79°F temperature.

Fig 2

3. METHODOLOGIE

A. Le choix de la bande d'absorbtion à $4.3 \mu\text{m}$ semble le plus judicieux (voir Fig.2).

Cette bande est très large (plus de $100 \text{ cm}^{-1} \approx 0.2 \mu\text{m}$) (voir Fig.3), très intense (transmission inférieure à 10%). Elle correspond en effet à une bande fondamentale de la molécule CO_2 ($00^{\circ}0 - 00^{\circ}1$). Elle est éloignée des bandes d'absorbtion de la vapeur d'eau, le composant le plus néfaste à toute détection atmosphérique. Seule la molécule N_2O peut être gênante mais sa très faible concentration (max 4 PPM Ref.1) cause une très faible interférence.

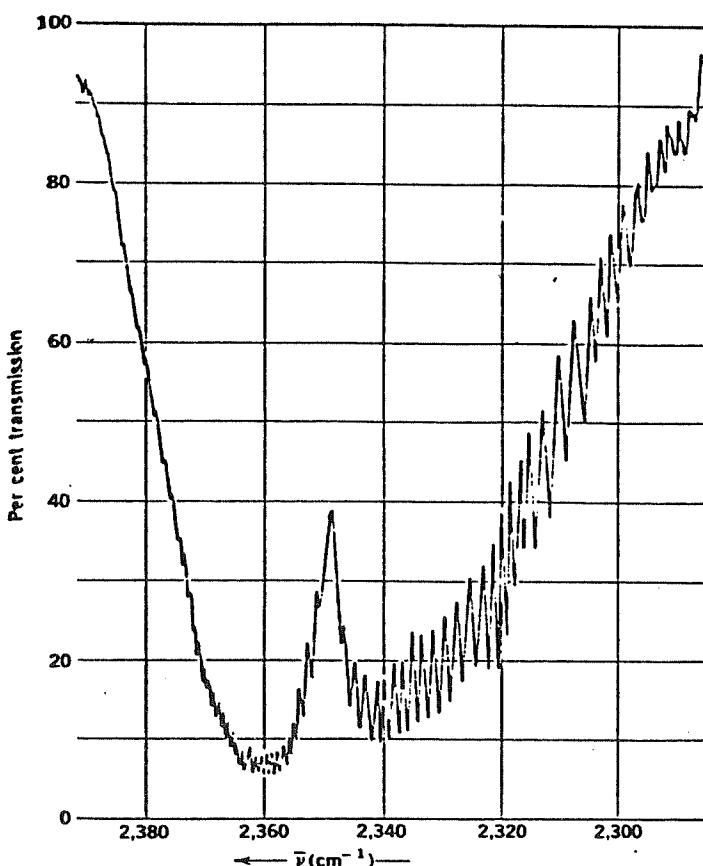


Fig 3

Le coefficient d'absorbtion est évalué à 10 cm^{-1} à pression atmosphérique (Ref.4). Soit

$$\alpha = 3.2 \times 10^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ pour } 318 \text{ ppm}$$

DCLI OPTICAL COATING
LABORATORY, INC.

2789 Giffen Avenue
Santa Rosa, California
Telephone (707) 545-6440

SPECTRAL PERFORMANCE

DATA IDENTIFICATION

CLI W/O

2-B-5-581-008
in No. 2-B-9-581-009
rial No. NO 4258-8.

SAMPLE IDENTIFICATION

ter Type
aterial Silicon

nfiguration A/P

INST. OPERATING PARAMETERS

CARY 90 IR-12-28
 CARY 14 IR-4
 PE 180

lution 2.1 Std. Slt.
n Speed 40 cm⁻¹/min.
onse Inf.
erature
ension 0-100

Percent Transmission

Percent Reflection

TEST CONDITIONS

ip. AM.B. Angle 0°

.5°

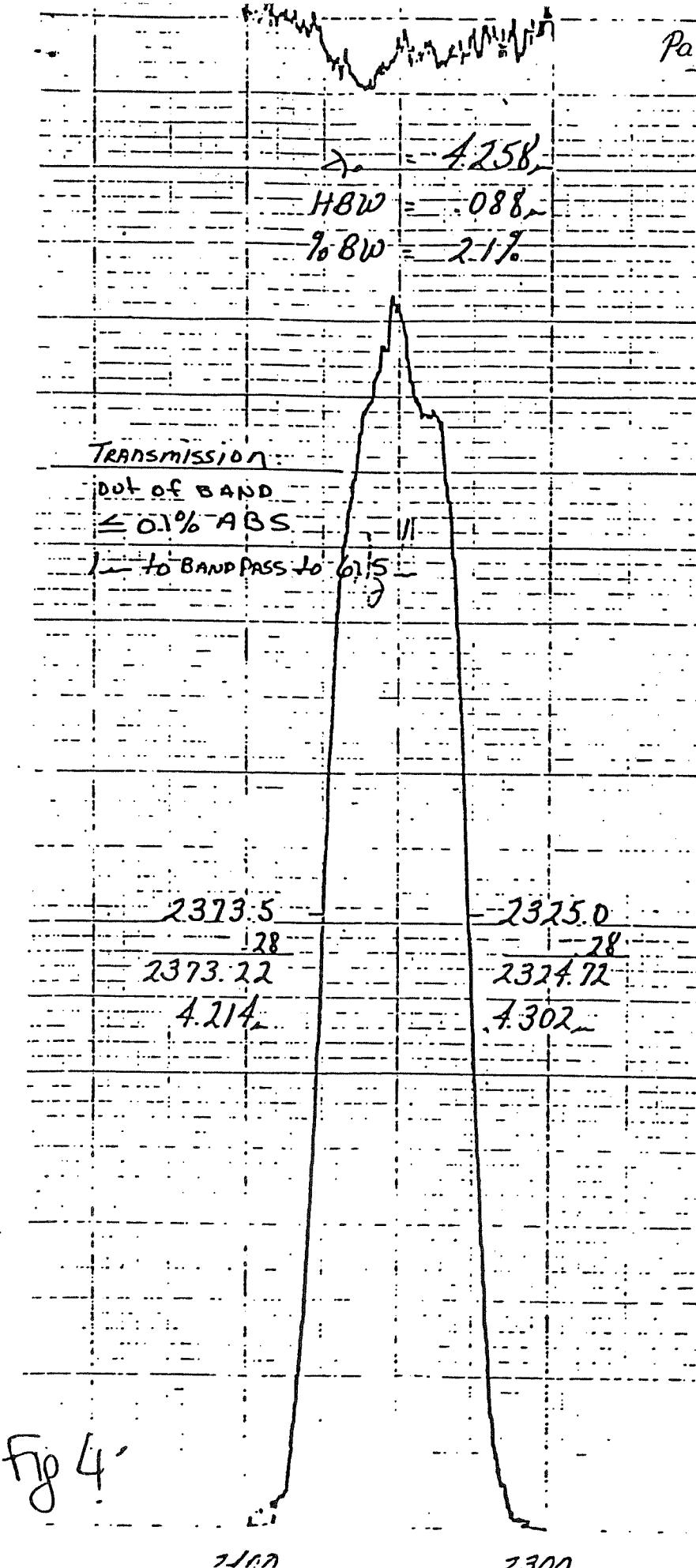
lyst Dec Date 2/9/81

ASE of

R Wavenumber

Wavelength in Cm⁻¹

Page 5



Cette bande d'absorption est éloignée des bandes de la vapeur d'eau. Il faudra cependant éviter les absorptions par les bandes de la vapeur d'eau (5 µm et plus, 1.8 µm et 2.7 µm). Pour ce faire on peut utiliser un filtre interférentiel à bande étroite (par exemple OCLI no.4158-8 voir Fig.4 - ce filtre est cependant un peu étroit car il coupe partiellement la bande à 4.26 µm). On peut aussi utiliser des filtres passe-bas et passe-haut utilisés conjointement. Plus précisément il suffira d'utiliser des fenêtres en matériaux passe-bas et passe-haut. A ce titre on peut utiliser:

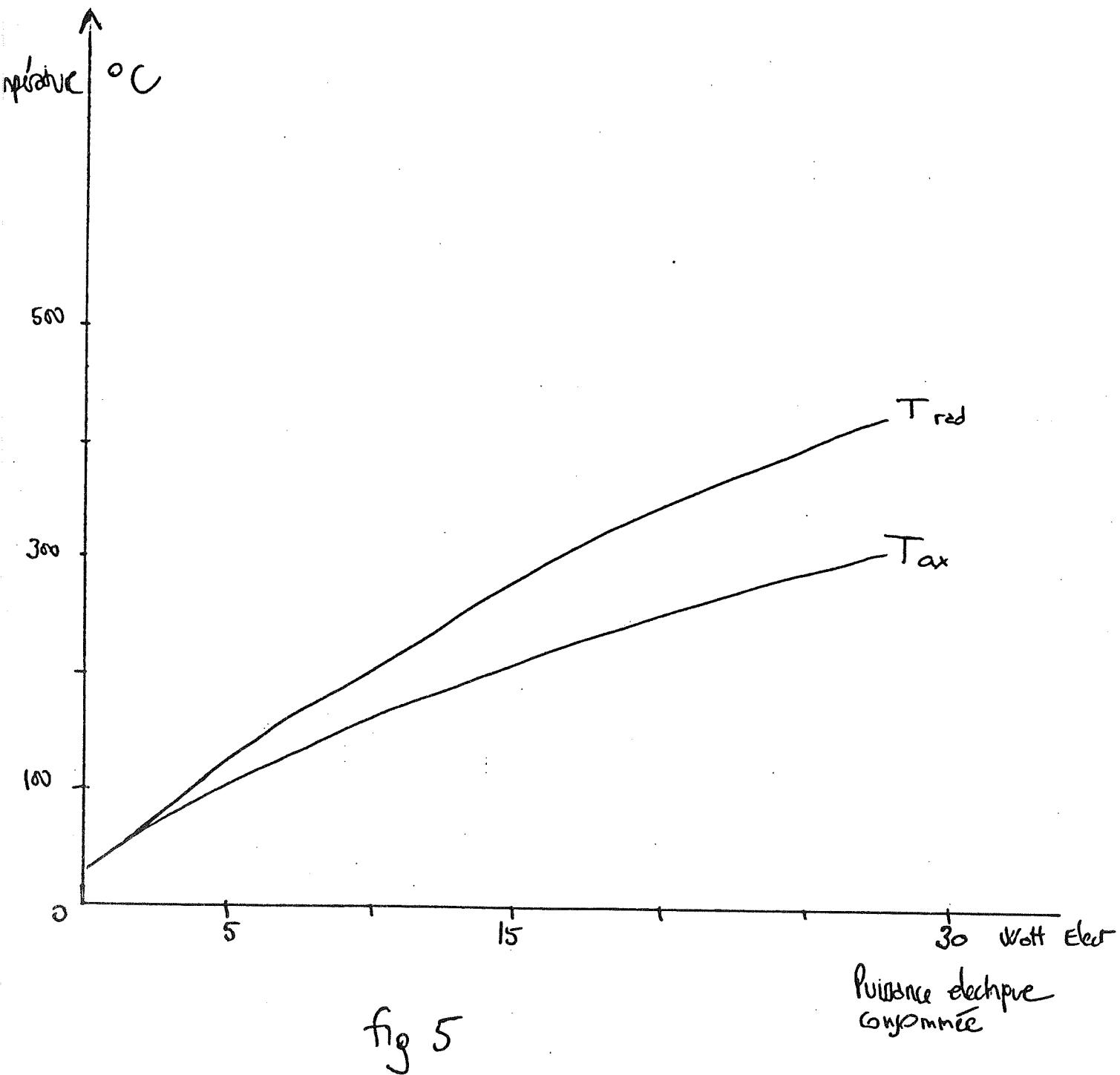
- Matériaux passe bas: silice fondu (40% à 4.25 µm)
calcite (CaCO_3)
saphire (très bon)
calcium fluoride (CaF_2) trop haut?
spinel ($\text{MgO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$) (non)
- Matériaux passe-haut: germanium (40% à 4.25 µm)
silice (coated) (très bon)
Arsenure de Gallium (50% à 4.25 µm)

On verra par la suite qu'avec la source choisie on peut même se limiter à utiliser seulement un matériau passe-bas.

- B. Le niveau de détection ne doit pas être inférieur à la concentration naturelle soit 318 PPM. Cette valeur est relativement élevée et devrait ne présenter que peu de difficultés à atteindre.
- C. La source lumineuse est un choix crucial. En effet il faut qu'elle émette suffisamment à 4.25 µm, peu chère, très fiable et de durée de vie très longue. Ces derniers critères ne peuvent être remplis que par les filaments chauffants. On essayera donc ceux-ci en premier lieu. On verra plus tard que les résultats obtenus sont très satisfaisants bien que la puissance émise est très faible.

On a donc choisi des "heaters" de la compagnie "Indeeco" fonctionnant avec une alimentation à 120 Volts et pouvant émettre des puissances calorifiques de 100 à 300 Watts. Cependant notre utilisation comme source lumineuse ne correspond pas à une utilisation optimum de ces "heaters" car ils ne sont pas accompagnés de dissipateurs de chaleur. On a donc étudier leur comportement (températures) à l'air libre. Les résultats sont reportés sur la figure 5. Ils ne concernent que la cartouche 300 W "Indeeco" $\frac{1}{4}$ " de diamètre.

Les températures sont mesurées radialement et axialement avec des thermocouples Fer-Constantin. Les résultats sont sur le tableau suivant.



Courant A	Tension V	Temp. oxyde °C	Temp. fabriole °C
0.1	5,5	40	40
0.2	11	66	68
0.3	17	105	123
0.4	22	156	185
0.5	28	197	257
0.6	33	257	354
0.7	39	307	421

La cartouche chauffante commence à rougir pour un courant d'environ 0.5 A (cela dépend du temps d'application du courant).

La source est donc un corps noir.

Le corps noir émet selon la loi.

$$M(\lambda, T) = \epsilon \sigma T^4 \quad Wm^{-2}$$

où ϵ est l'emissivité

0.99 pour la plupart des métaux à 200°C.

T la température absolue (°K)

σ la constante de Stefan-Boltzmann $5.67 \times 10^{-8} W/m^2 K^4$

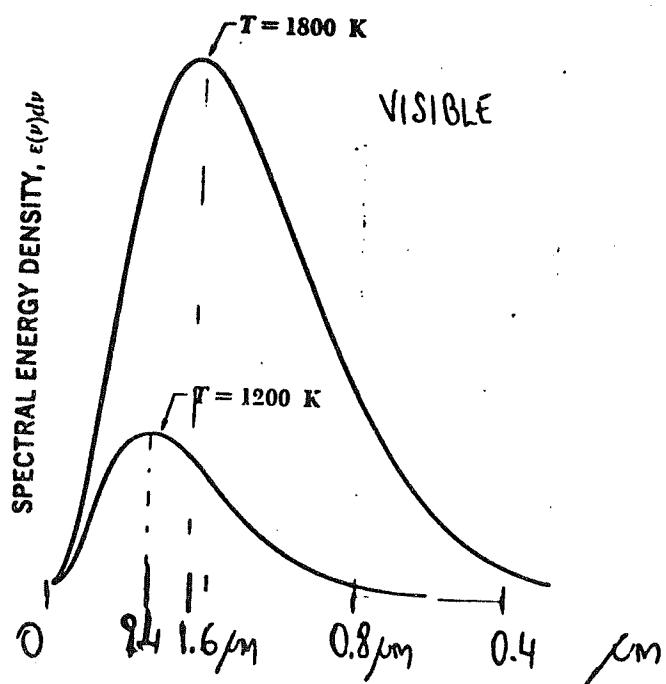
et M l'émittance.

Aussi l'énergie totale émise est proportionnelle à T^4 . De plus le corps noir émet selon la loi de Wien qui s'exprime par

$$\lambda_{\max} T = 2.898 \times 10^{-3} \text{ m}^0 \text{K}$$

la longueur d'onde d'émission maximum est donc régie par cette loi.

L'allure générale de la densité spectrale d'un corps noir est donc (Fig.7) :



Dans cette courbe,
l'aire sous la courbe
représente l'énergie
totale émise

Fig 7

Ainsi si l'on veut un maximum d'émission à $4.25 \mu\text{m}$ il faut un corps noir qui émette à une température de $680 \text{ }^0\text{K}$ et la distribution d'énergie (Fig.7) montre qu'il y a plus d'énergie émise vers les longueurs d'onde supérieures que vers les inférieures. Mieux, on peut travailler à une température légèrement plus faible pour éviter des émissions trop importantes aux longues longueurs d'onde.

Enfin on pourra utiliser seulement un filtre passe-bas.

Pour les besoins de l'expérience on travaillera avec un courant de 0.45 A .

Ainsi le corps noir émet alors à une température d'environ $500 \text{ }^0\text{K}$, ce qui

est trop faible (voir λ max.) mais ce courant est inférieur à celui correspondant à un rougissement visible de la cartouche. La durée de vie de la cartouche sera alors augmentée (λ max. ($T=500^{\circ}\text{K}$) = $5.80 \mu\text{m}$).

Enfin la puissance émise à la longueur d'onde $4.26 \mu\text{m}$ pour cette température est donc d'environ:

$$\begin{aligned} M_{\text{total}} \text{ à } 500^{\circ}\text{K} &= 3.54 \times 10^3 \text{ Watts/m}^2 \\ M \text{ entre } 4.3 \text{ et } 4.5 \mu\text{m} \text{ à } 500^{\circ}\text{K} &= 0.0185 \times M_{\text{total}} \approx 65.6 \text{ W/m}^2 \\ (\text{Ref.5}) \end{aligned}$$

Enfin cette puissance est émise dans un angle solide de 360 Steradian. L'angle solide qui sera utilisé dépendra du montage expérimental mais on ne pourra guère espérer que 10% de ce signal.

Donc on évalue la puissance incidente utile d'environ 0.4 mW puisque la surface éclairée est d'environ 0.65 cm^2 .

- D. La cellule utilisée est une cellule que nous avions à notre disposition au laboratoire. Elle n'a pas été conçue spécialement pour cette expérience. Ainsi son volume est trop grand:

$$V \approx 7 \text{ cm}^3$$

Sa longueur est d'environ 10 cm.

Elle possède des fenêtres à angle de Brewster, ce qui n'est pas nécessaire pour notre expérience. On devra utiliser des incidences normales.

L'entrée et la sortie des gaz se font par une même ouverture. Il faudra utiliser des valves solénoides et deux ouvertures pour le prototype d'appareil à réaliser. Le volume devra aussi être plus petit.

- E. La fréquence utilisée devrait être celle de 25 Hz correspondant à la fréquence de coupure du microphone utilisé (Knowles Electronics no.BL 1785) (Voir Fig.6).

Nous avons utilisé un modulateur mécanique à 115 Hz. Le signal obtenu est donc plus faible que celui que l'on devrait avoir avec le prototype.

Ainsi avec ces conditions nous devrions obtenir un signal photoacoustique de

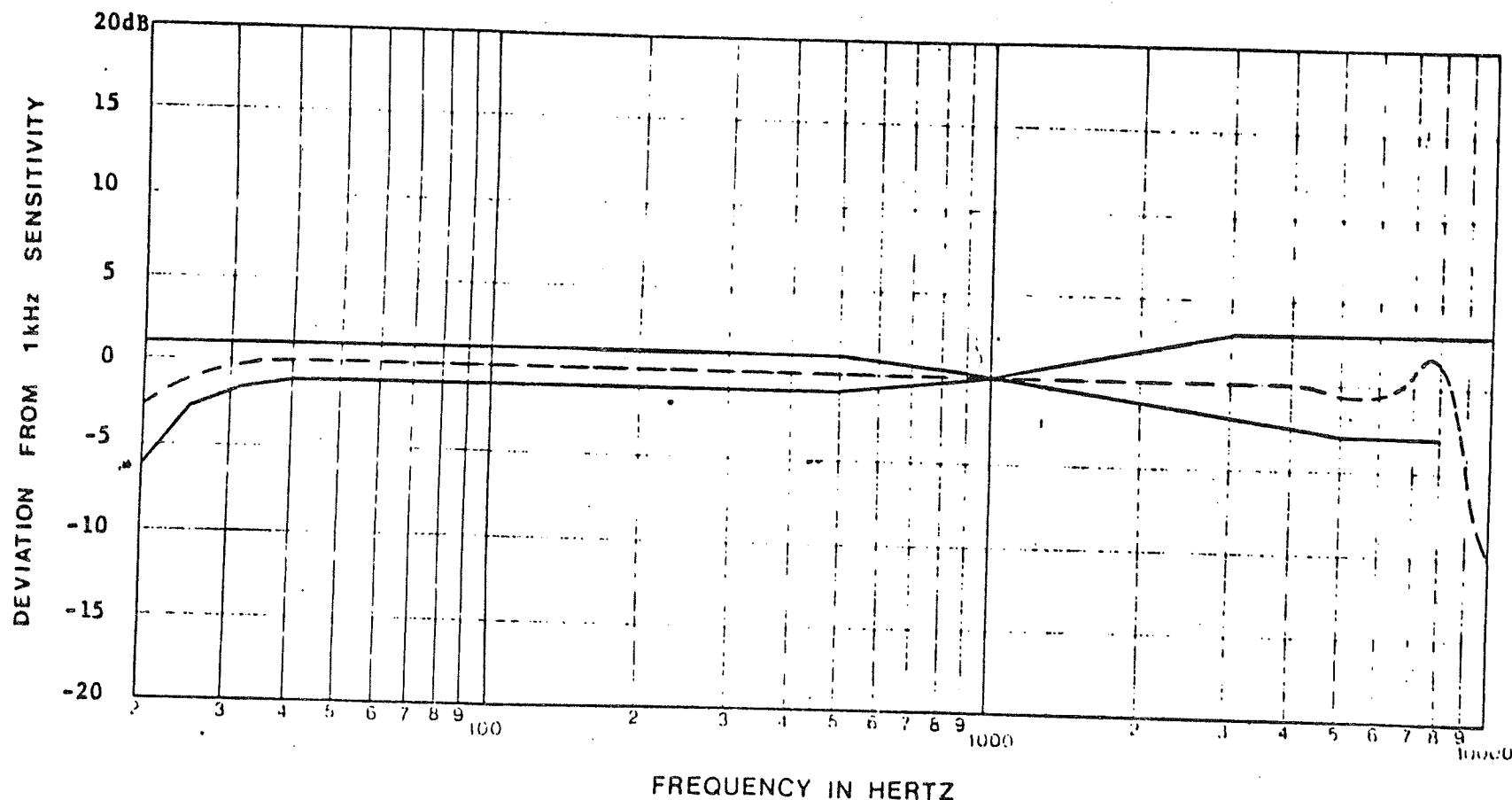
$$\Delta P = \frac{8.65 \times 10^{-2}}{f} \text{ N/m}^2$$

Soit avec une sensibilité du microphone de 10 mV/Nm^2 on obtient un signal de $8.65 \times 10^{-1} / f \text{ mV}$.

BL-1785
SHT 2.1

NOTE:

When test limits are used to establish incoming inspection acceptance/rejection criteria, correlation of test equipment with Knowles is also required for elimination of equipment and test method variations



1. PRESSURE SENSITIVITY IN dB RELATIVE TO 1.0 VOLT/MICROBAR (0.1 N/m^2) UNDER THE TEST CONDITIONS SHOWN IN #8 BELOW.
2. BATTERY CURRENT DRAIN: $160\mu\text{A}$ MAX.
3. OUTPUT IMPEDANCE: 4000 OHMS NOMINAL
4. V_L AT OUTPUT IN SOURCE FOLLOWER MODE: 0.9 TO 1.9 VDC.

Tip 6

11/8/91

Le bruit du microphone étant de $0.3 \mu\text{V}$ pour un temps d'intégration de 100 secondes on obtient donc un rapport signal/bruit de

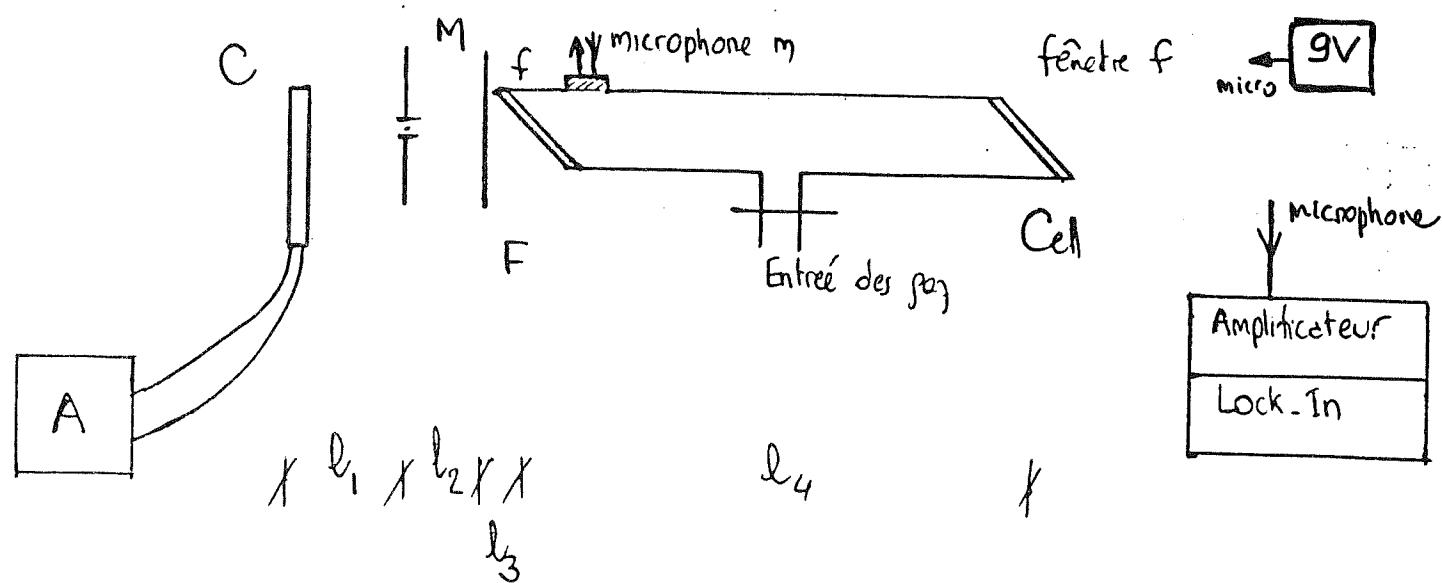
25 pour 115 Hz

115 pour 25 Hz

En fait le rapport S/N sera encore meilleur avec le prototype de volume plus petit, peut être de puissance lumineuse plus grande et optimisé dans ses conditions d'opération.

4. MONTAGE EXPERIMENTAL ET RESULTATS

Le montage est le suivant: Fig. 8



A Alimentation de la cartouche chauffante $i_{\max} = 0.44$ V=24V

C Cartouche chauffante

M Modulateur mécanique 115 Hz

F Filtre interferentiel OCLI 4258-8

f Fenêtres en CaF_2

m microphone alimenté par une batterie de 9V Knowles Electronic BL 1785

Cell Cellule photoacoustique $V \approx 7 \text{ cm}^3$ $\ell_4 = 10 \text{ cm}$

Amplificateur
Lock-in } traitement du signal obtenu du microphone

FIG. 8

Les résultats sont les suivants:

Effet des valeurs de ℓ_1 , ℓ_2 et ℓ_3

* La distance ℓ_2 est toujours négligeable car le filtre est placé sur le modulateur mécanique.

* La distance ℓ_3 est toujours maintenue minimum i.e. $\approx 1\text{cm}$ compte tenu de la présence de fenêtres à l'angle de Brewster.

* La distance ℓ_1 est variée d'une valeur minimum (0.5 cm) jusqu'à 10 cm .

Le signal photoacoustique (SPA) est évidemment maximum pour ℓ_1 minimum et disparaît totalement pour $\ell_1 > 10\text{cm}$. Ceci s'explique très facilement en raison du meilleur angle solide obtenu à ℓ_1 minimum.

→ Effet de la concentration de CO₂. Sans Filtre.

$P_e \text{CO}_2$	N	Mode	Gain Ampli	Filtre Ampli	Sensi. LI	T	SPA
0.5 torr	658 ppm	760 torr	80dB	1-1kHz	30mV	10sec	6.2mV
?	?	760 torr air ambiant	80dB	1-1kHz	30mV	10sec	4.5mV
3.5 torr	4600 ppm	760 torr	70dB	1-1kHz	100mV	10sec	3.7mV

Avec filtre

$P_e \text{CO}_2$	N	Mode	Gain	Filtre	Sensib.	T	SPA
0.5 torr	658 ppm	760t	80dB	1-1kHz	30mV	10sec	2.3mV
?	?	760t air ambiant	80dB	1-1kHz	30mV	10sec	<1mV
3.5 torr	4600 ppm	Modele	70dB	1-1kHz	100mV	10sec	1.6 mV

→ Effet de l'intensité de la source (Avec Filtre)

i	V	Temp	SPA pour 3.5 torr CO ₂	R _{pu. utile}
0.44 A	24 V	500 K	5.5 mV à 30 mV	0.4 mW
0.3 A	16.5 V	400 K	1.3 mV à 30 mV	0.08 mW
0.1 A	11 V	340 K	1 mV à 10 mV (bruit)	0.02 mW

A noter que la cellule photoacoustique est reliée à un banc de pompage élémentaire (une pompe mécanique et un piège à azote) permettant un vide de 20 millitorr. Le gaz CO₂ provient d'une "lecture bottle" Matheson et l'air utilisé pour atteindre une pression de 760 torr est l'air ULTO de Matheson avec <0.2 ppm de CO₂, <0.5 ppm de H₂O.

L'air ambiant est celui de la pièce à la température de 24°C. Enfin la pression est mesurée avec des jauge à capacitance.

5. ANALYSE

- 1) Si le niveau de bruit mesuré est de 1mV avec une sensibilité de 10mV sur le Lock-in et un gain du préamplification de 80dB pour une constante de temps de 10 secondes d'intégration, on obtient avec le filtre OCLI utilisé et l'air ambiant un rapport S/B de l'ordre de 2. Ceci est inférieur d'un ordre de grandeur à la valeur théorique prévue et peut s'expliquer par les raisons suivantes:
 - la puissance utile est surévaluée car l'angle solide que permet le modulateur utilisé est très faible.
 - le filtre OCLI utilisé coupe une partie de la bande et le coefficient d'absorption est diminué. Ce filtre n'a pas aussi une transmission de 100% et il diminue donc encore la puissance utile disponible.
 - le volume de la cellule est approximatif
 - la longueur de la cellule est évaluée grossièrement.

De toute façon sans tenir compte des améliorations possibles du montage, le simple fait de travailler à une fréquence plus basse donnera de bien meilleurs résultats pour le prototype pour lequel on devrait observer les prévisions théoriques.

2) Le signal photoacoustique est effectivement proportionnel à la concentration du gaz absorbant. Il est toutefois à noter que la formule théorique donnée ne s'applique que pour les faibles absorbtions pour lesquelles l'approximation $e^{-\alpha l} \approx 1 - \alpha l$ a été utilisée. Il n'y a pas donc nécessairement variation linéaire du SPA avec la concentration. De plus pour de très hautes concentrations on obtient une saturation optique de l'absorbtion (> 40 torr $\text{CO}_2 \equiv 5\% \text{ CO}_2$)

3) L'utilisation du filtre OCLI dans le cas de l'air ULTO diminue le SPA de 60%. Ceci s'explique par les raisons précédemment invoquées: étroitesse du filtre et transmission de 75%.

Dans le cas de l'air ambiant l'utilisation du filtre diminue le signal d'une façon plus importante 80 - 100%. Ceci est raisonnable car en plus des raisons précédentes s'ajoute la présence de la vapeur d'eau atmosphérique qui contribue au signal quand le filtre est enlevé.

4) Le signal photoacoustique est proportionnel à la puissance disponible comme le montre les résultats de la section précédente. La correlation entre SPA et puissance utile est excellente. Aussi si l'on travaille à 600 °K qui semblerait être la meilleure température (quoique il faille encore prendre garde à la durée de vie de la cartouche) la puissance disponible serait de 2mW soit un signal photoacoustique cinq fois plus grand.

6. CONCLUSION

La technique photoacoustique pour mesurer la concentration de CO₂ dans l'air est très prometteuse même au niveau de la concentration naturelle, avec une source infra-rouge de très faible puissance.

La réalisation d'un prototype ne devrait présenter aucune difficulté et permettra par l'optimisation des paramètres d'obtenir d'excellentes résultats. Le rapport Signal/Bruit escompté avec la concentration naturelle de CO₂ dans l'air est de 100, premettant des mesures très fiables.

En ce qui concerne l'éventualité d'utiliser la technique photoacoustique (ou optoacoustique) pour détecter les gaz tels que NO ou NO₂ dans des concentrations d'environ 25 ppm, les expériences préliminaires montrent que la détection de telles quantités est possible par cette méthode mais en utilisant des sources laser. L'appareillage devient très coûteux et d'utilisation plus complexe.

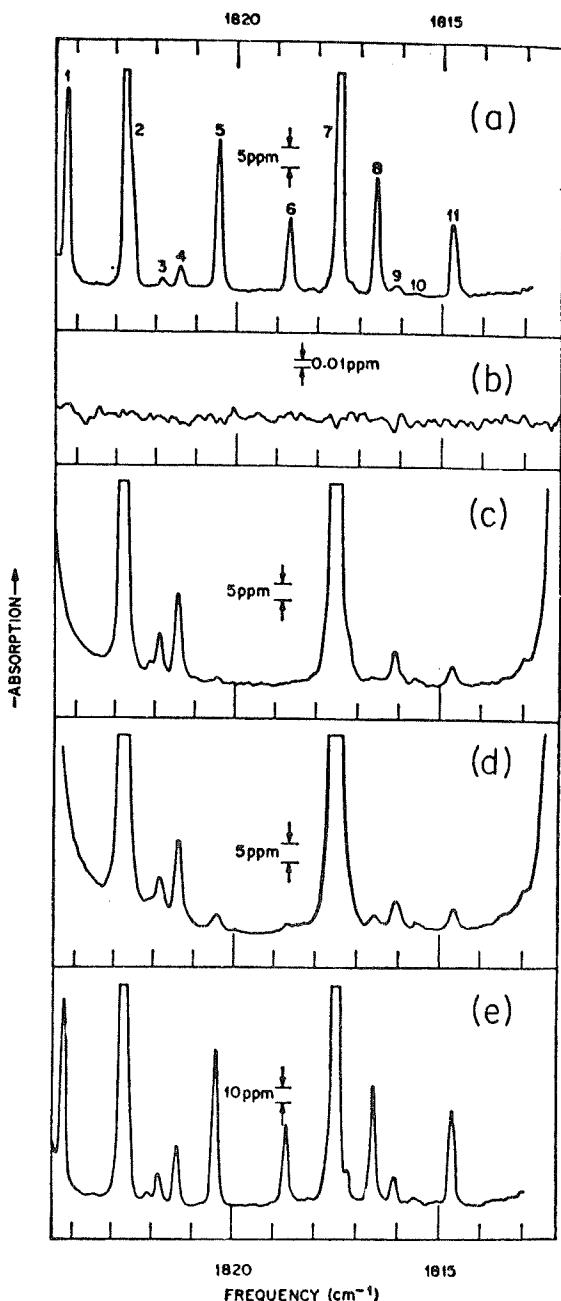
Je joins à ce rapport un extrait d'une revue traitant du sujet.

Detection of gases in extracted samples employs either a radiation detector to measure laser *transmission*, or a spectrophone for a direct measurement of *absorption*. In addition to these techniques, point sampling also permits the application of an electric or magnetic field to the gas specimen in order to obtain very specific identification of molecular species by modulation of the center frequency of a known spectral line. Several illustrations of point monitoring with lasers will now be given.

Ambient Air Sampling

Both fixed-frequency and tunable lasers have been used to study samples of ambient air. Since trace gases in air are usually present in low concentrations, their detection by the transmission technique may require very long optical paths; and opto-acoustic detection of the absorbed laser radiation appears better suited to this application.

Using a tunable SFR laser from which approximately 15 mW of coherent radiation entered a spectrophone, KREUZER and PATEL [6.93] measured concentrations of NO in air samples taken from various locations. Some of their measurements are shown in Fig. 6.6. Trace (a) is a calibration scan of 20 ppm NO in N₂ at a total pressure of 300 Torr. The lines designated as 1, 5, 6, 8, and 11 are due to NO absorption, while the others are due to water vapor. Trace (b) shows the noise level with the laser radiation blocked—due primarily to Johnson noise in the first amplifier stage. Trace (c) represents a sample of ambient air from their laboratory, indicating approximately 0.1 ppm of NO. The scan for an air sample taken in the vicinity of a busy highway is shown in trace (d), and yields a higher NO concentration of 2 ppm. Trace (e) was obtained for a sample of automobile exhaust, with a NO concentration of over 50 ppm. These results illustrate an important capability of opto-acoustic detection which should, in principle, hold for all other gases as well; that is, this technique can cover a wide dynamic range: 500:1 in this case.



R E F E R E N C E S

1. "Laser Monitoring of the atmosphere" ed. by E.D. Hinkley, Springer-Verlag (1976) p.12
2. Appl. Phys. Lett 32 (5) p.289 (1978)
3. Appl. Optics 14 p.1960 (1975)
4. "Molecular Spectra and Molecular Structure" G. Herzberg Van Nostrand (1945) p.273
5. "Tables of Functions for Applied Optics" ed. by L.Levi CRC Press (1974)

Je remercie M. P.A. Dion pour son assistance technique.

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL



3 9334 00289255 0