

**20 PPB'S BENZENE DETECTION IN A CO₂ FLOW USING A SEMICONDUCTOR
GAS SENSOR MATRIX AND A THERMAL DESORTION SYSTEM****DETECCION DE 20 PPB'S DE BENCENO EN UN FLUJO DE CO₂ USANDO UNA
MATRIZ DE SENSORES DE GASES SEMICONDUCTORES Y UN SISTEMA DE
DESORCION TERMICA****PhD. Christian M. Durán Acevedo¹, PhD. Jesús Brezmes Llecha²**¹ **Universidad de Pamplona**, Departamento de Ingeniería Electrónica

Tel.: (+57) 7-5685303, Fax (+57) 7-5682750

E-mail: cmduran@unipamplona.edu.co

² **Universitat Rovira i Virgili**, Departamen d'Enginyeria Electrònica,

Av. de Paisos Catalanes, 26. 43007, Tarragona (España), Tel.: (34) 977558764

E-mail: jesus.brezmes@urv.net

Abstract: A novel multisensor system including a thermal desorption unit was built to detect Benzene traces in a CO₂ flow. The desorption system uses an "Carbopack B" unit which adsorbs Benzene traces in 10 minutes and later, by means of a current pulse, and through a 50 ml/min of the carrier flow are thrown toward the sensors chamber for its respective detection. The system is able to classify Benzene samples below 20 ppb's (parts per billion) in a CO₂ flow with purity superior to 99.95% and with diverse volatile interferences. A concentration factor bigger than 200 was obtained, can be say that it is the first time that such a system has been designed.

Resumen: Un novedoso sistema multisensor incluyendo una unidad de desorción térmica fue construido para detectar trazas de Benceno en un flujo de CO₂. El sistema de desorción utiliza una unidad de "Carbopack B" el cual adsorbe trazas de Benceno en un tiempo de 10 minutos y después por medio de un pulso de corriente y a través de un flujo de 50 ml/min del portador son lanzados hacia la cámara de sensores para su respectiva detección. El sistema es capaz de clasificar muestras de Benceno por debajo de 20 ppb's (partes por billon) en un flujo de CO₂ con una pureza superior al 99.95% y con diversas interferencias volátiles. Se obtuvo un factor de concentración mayor de 200, se puede decir que es la primera vez que se ha diseñado tal sistema.

Keywords: Quality control, CO₂, Gas sensors, Pattern recognition, Electronic smelling system.

1. INTRODUCCION

La seguridad y el control de calidad de los productos alimenticios se están convirtiendo en un problema de gran prioridad en países desarrollados. Esto significa que una nueva y más restrictiva reglamentación está siendo divulgada por

gobiernos para responder a la conciencia pública. En el caso de las bebidas gaseosas carbonatadas tales como sodas y cervezas, la calidad del CO₂ es de vital importancia cumpliendo con las recomendaciones del ISBT (Sociedad Internacional de Tecnólogos de Bebidas), [1].

Para hacer frente a los nuevos requisitos de reglamentación, diferentes instrumentos de análisis de amplio coste se están utilizando para controlar la calidad del CO₂ en la planta de producción [2,3]. Sin embargo, estos instrumentos no proporcionan un análisis en línea y requieren personal especializado para manejarlo. Por otra parte, no pueden ser utilizados directamente en planta de producción y lo más importante en el control donde el producto se puede contaminar por fuentes externas.

El trabajo presentado en este documento ha sido desarrollado para tratar una necesidad verdadera por una planta de producción del CO₂ en Cataluña (España). El objetivo principal de la aplicación propuesta es la detección del benceno por debajo de los valores recomendados por el ISBT (alrededor 20-10 ppb) en un flujo del CO₂ con un nivel de la pureza 99.95%. Incluso en este valor de pureza, muchos volátiles que interfieren todavía se pueden encontrar, según lo descrito en la tabla 1.

Tabla.1. Contaminantes típicos con sus máximas concentraciones permitidas en un 99.95 % de CO₂

Contaminante	Máxima concentración permitida
Agua	8 ppm
Aldehídos totales	200 ppb
Amoniac	2 ppm
Benceno	20 ppb
Hidrocarburos pesados	1 ppm
Metano	30 ppm
Monóxido de carbono	2 ppm
Nitrógeno	40 ppm
Oxígeno	9 ppm
Sulfuro de hidrogeno	500 ppb

Estos requisitos se deben alcanzar con un sistema económico y confiable que se podría instalar fácilmente, manejar y mantener en las instalaciones del cliente o aún encajar en el sistema del transporte.

Para alcanzar dichos objetivos un esfuerzo de investigación es ideado y donde su desarrollo ha sido planeado cuidadosamente. La primera etapa del plan es diseñar un prototipo para evaluar la viabilidad de la aproximación seleccionada. El diseño consiste de un sistema basado en una matriz de sensores semiconductores acoplado a una unidad de desorción térmica, el cual se ha propuesto para detectar el compuesto de Benceno en concentraciones de ppb's bajo un flujo de CO₂.

Una unidad de desorción térmica y un sistema multisensorial basado en sensores de gases de óxidos metálicos se ha propuesto en diferentes trabajos para aumentar la sensibilidad [4-7]. De todos modos, estos sistemas nunca se han utilizado bajo atmósfera de CO₂, puesto que la opinión general es que los sensores de gases de óxidos metálicos necesitan abundante oxígeno para este tipo de aplicaciones. Sin embargo, las publicaciones recientes prueban que estos tipos de sensores funcionan de una manera similar bajo atmósfera de CO₂. Por otra parte, el nuevo prototipo se ha realizado mediante un diseño simple "made-in-house", donde se ha propuesto y probado por medio de la unidad de desorción térmica.

Este trabajo se ha organizado en cuatro secciones diferentes. Después de la introducción se describe la construcción del prototipo, incluyendo el proceso de diseño hasta llegar al prototipo definitivo. La sección 3 describe los resultados obtenidos y se discute la utilidad del instrumento diseñado al uso buscado. Finalmente, en la sección cuatro se describen las conclusiones de nuestro trabajo.

2. MATERIALES Y METODOS

2.1 Configuración general del sistema

El sistema propuesto inicialmente consiste de cuatro diferentes electroválvulas, una plataforma con la unidad de desorción, una cámara de sensores, el circuito electrónico de acondicionamiento de la señal, y un ordenador personal para el proceso de control de medidas, en el cual se adquieren las señales de los sensores y se procesan para obtener una información útil. La siguiente figura muestra la configuración propuesta.

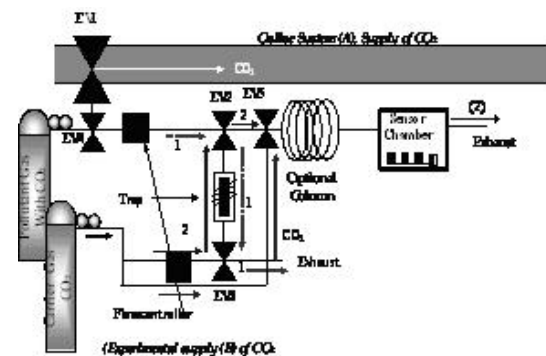


Fig. 1. Planta del prototipo

El proceso de medida comienza cuando se conmutan las electroválvulas EV1 y EV4, las cuales dirigen el flujo del CO₂ al sistema de adsorción (la línea discontinua ilustra esta etapa). En esta configuración, las impurezas del benceno deben ser adsorbidas en los gránulos de carbón (Carbopack B) durante un período del tiempo predefinido. Una vez cumplida la fase de concentración, la fase de desorción térmica se puede activar usando el mismo circuito o en la otra dirección, cambiando la posición de las electroválvulas EV2 y EV3. La electroválvula EV5 se ha incluido para mantener el mismo flujo en la cámara de sensores.

La cámara de sensores contiene una cantidad mínima de sensores (4 en total) para reducir al mínimo el volumen muerto del sistema y al mismo tiempo el consumo de energía. A través de una tarjeta de adquisición de datos (PCI 6023E National Instruments) y un sencillo software (Interface gráfica hecho en Matlab[®]) se controla el proceso de medida en tiempo real, de modo que el sistema culmine cada medida de la misma manera a la anterior para obtener un sistema de alta repetitividad.

2.2 Diseño y optimización de la matriz de sensores

Se diseñaron dos cámaras de sensores para la construcción del sistema. La primera cámara (ver figura 2) fue diseñada específicamente para determinar que sensores iban a ser seleccionados en el prototipo final. Con ese objetivo específico la cámara fue capaz de contener hasta 15 sensores al mismo tiempo.

Usando la primera cámara, las medidas fueron realizadas para determinar las sensibilidades de 22 sensores para la detección del Benceno. Para obtener mayor seguridad sobre qué sensores eran más sensibles al Benceno, concentraciones de 20, 7, 5 y 2 ppm's fueron medidas con los 22 sensores. La tabla 2 describe los sensores elegidos después de determinar las mejores sensibilidades (Definidas como el incremento de la conductancia normalizada).

La cámara final contiene los cuatro sensores más sensibles al Benceno. La Figura 3 muestra la cámara completamente fabricada y el volumen muerto fue reducido a un mínimo de 0.6 ml con dimensiones externas de 10x10x6 milímetros.

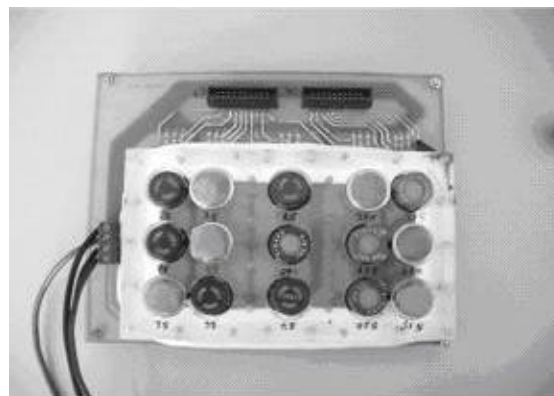


Fig. 2. Cámara de medida, capacidad 15 sensores

Tabla.2. Sensores escogidos después de determinar las mejores sensibilidades.

Sensores	Conductancia Normalizada (G _{max} -G _i)/G _i
TGS 800	0.6011
TGS 822	0.7648
TGS 823	1.3995
SP 31	1.4926

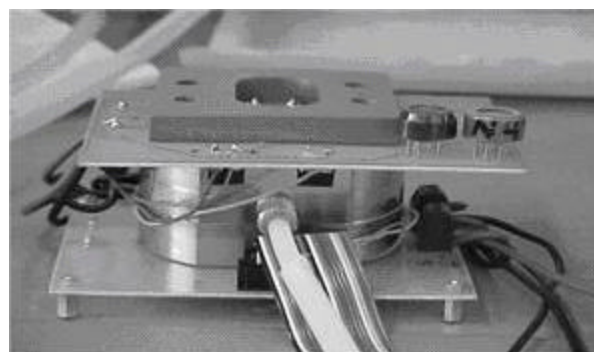


Fig. 3. Cámara mejorada, capacidad 4 sensores

2.3 Diseño y construcción de la unidad de desorción térmica

La unidad de desorción térmica especialmente construida para el sistema fue obtenida a partir de las siguientes características importantes:

La temperatura de calentamiento debe estar por encima de 350 °C, además los concentradores de carbón necesitan una temperatura superior de 300 °C para su activación y limpieza total después de la medición. Debe tener una baja inercia térmica para que sea capaz de realizar un comportamiento rápido y exacto como sea posible, y facilidad de acoplé de

un sensor de temperatura para poder obtener un continuo y exacto monitoreo de la temperatura de calefacción.

Diferentes sistemas fueron propuestos y evaluados cuidadosamente. En la figura 4 se indica un diagrama esquemático del sistema finalmente elegido.

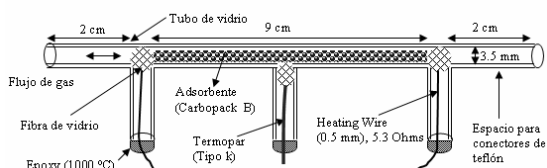


Fig. 4. Esquema del sistema de desorción térmica con el material adsorbente Carbo-pack B

La figura 5 presenta una figura real del dispositivo finalmente construido y el circuito electrónico realizado para el control del termopar. El tubo de vidrio fue cargado del adsorbente Carbo-pack B (Material adsorbente para aplicaciones C₅-C₁₂). La temperatura fue controlada con un termopar tipo k especial para la aplicación.

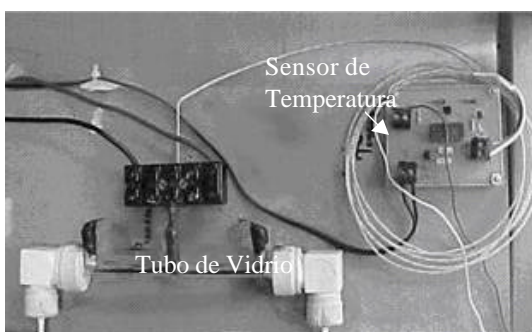


Fig. 5. Fotografía del sistema de desorción térmica y el control de temperatura

2.4 Automatización del sistema

Para obtener resultados repetitivos, el proceso medida tuvo que ser completamente automatizado. En hecho, la automatización del equipo fue una de las premisas iniciales que tuvieron que ser tratadas si el sistema podría llegar a ser comercialmente disponible. Un PC estaba a cargo del proceso de medida, controlando los siguientes dispositivos:

- Todas las electroválvulas
- Una fuente de corriente controlada con un amperaje máximo de 4 Amp.
- La cámara de sensores.

La figura 6 muestra la configuración de sistema final con los diferentes subsistemas. Las diferentes líneas representan los diversos caminos que podrían ser utilizados para el proceso de medición. Una posibilidad es utilizar la trayectoria que forma parte la línea continua para los procesos de adsorción y desorción. La otra posibilidad es utilizar la línea discontinua para la adsorción y la línea continua para la desorción.

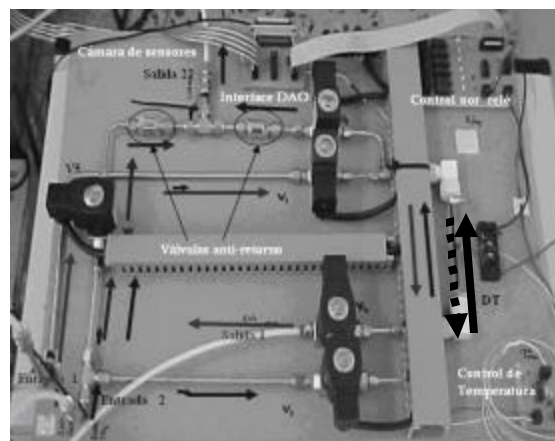


Fig. 6. Montaje final del sistema de desorción térmica

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 Diseño experimental

La figura 7 representa el cronograma de las medidas realizadas con el prototipo. Inicialmente se hizo pasar aire sintético por el sistema el cual cumplió la función de limpiar el adsorbente durante 20 minutos, esto para asegurarse de que allí no haya quedado trazas de volátiles de medidas anteriores. Después del proceso de limpieza se suministró CO₂ (con una concentración dada de Benceno) a través del tubo de adsorción durante 10 minutos.

Después de esos diez minutos de preconcentración de Benceno fue aplicado un flujo de CO₂ durante dos minutos para estabilizar la respuesta del sensor, esto fue necesario antes de aplicar la corriente para calentar el adsorbente durante los diez minutos adicionales. Después de la etapa anterior, 8 minutos fueron requeridos para el enfriamiento del tubo de vidrio y estabilización del sistema. En cada una de las medidas los parámetros eran optimizados.

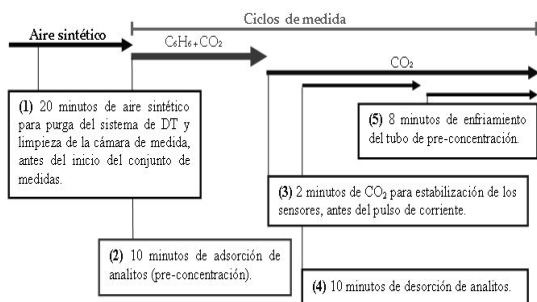


Fig. 7. Diagrama de las diferentes etapas de tiempo para la realización de medidas

A partir de la configuración anterior, 200 °C fueron alcanzados durante la fase de la desorción y 25 °C después del período de estabilización y enfriamiento. En la mayoría de los casos un segundo ciclo de desorción fue realizado para asegurar una completa evacuación del benceno del tubo pre-concentrador.

3.2 Medidas

Las medidas realizadas en la adsorción fueron de 150, 70, 20 y 10 ppb de benceno bajo el flujo de CO₂. Las tablas 3, 4 y 5 representan las mezclas realizadas con 10 ppb y 20 pp's de benceno en un flujo de CO₂ puro y el CO₂ más otros interferentes, donde cada uno ellos lleva su correspondiente cantidad de medidas realizadas y el identificador de cada una de las categorías para obtener la clasificación de los compuestos.

Tabla 3. Diferentes mezclas con 20 ppb's de benceno

Medida	Nombre del compuesto
3	20 ppb benceno (C ₆ H ₆) + 5 ppm de Metano (CH ₄) + 2 ppm CH ₃ OH (Metanol) + CO ₂
3	20 ppb benceno + 25 ppm de Metano (CH ₄) + 10 ppm CO + CO ₂
8	CO ₂ C-45
3	20 ppb Benceno (C ₆ H ₆) + CO ₂
3	(A) 0.1 ppm de SO ₂ + CO ₂
3	(A) + 20 ppb de benceno + CO ₂
3	(B) 25 ppm de Metano (CH ₄) + 10 ppm CO + CO ₂
3	(B) + 20 ppb de benceno + CO ₂
3	(C) 5 ppm de Metano + 2 ppm metanol + CO ₂
3	(C) + 20 ppb de Benceno + CO ₂
3	(D) 4 ppm de Metanol + CO ₂
3	(D) + 20 ppb de Benceno + CO ₂
3	(M) 1.5 ppm (Argon + O ₂) + CO ₂
3	(M) + 20 ppb de Benceno + CO ₂

Tabla 4. Diferentes mezclas con 10 ppb's de benceno

# Medidas	Nombre del compuesto
8	CO ₂ C-45
3	10 ppb de benceno + 4 ppm de metanol + CO ₂
3	10 ppb de benceno + 5 ppm de metano (CH ₄) y 2 ppm metanol balance CO ₂
3	10 ppb de benceno + 25 ppm de metano (CH ₄) + 10 ppm CO + CO ₂
3	10 ppb de benceno (C ₆ H ₆) + 0.1 ppm de SO ₂ + CO ₂
3	10 ppb de benceno (C ₆ H ₆) + CO ₂
3	10 ppb + 1.5 ppm de O ₂ + Argon + balance CO ₂

Tabla 5. Diferentes mezclas de 20 y 10 ppb's de Benceno con su respectiva codificación para la clasificación de las medidas

# Medidas	Nombre del compuesto	Ident
24	20 ppb de benceno + interferentes + CO ₂	20
18	10 ppb de benceno + interferentes + CO ₂	10
15	Interferentes + CO ₂	IN
8	CO ₂	C

3.3 Resultados

En la figura 8 se muestra la respuesta del grupo de sensores a partir de tres desorciones consecutivas. Puede verse claramente que después del primer ciclo de desorción, en el segundo y tercer ciclo no se ve sensibilidad en la respuesta de los sensores, asegurando que en la primera desorción la totalidad del benceno había sido evacuado.

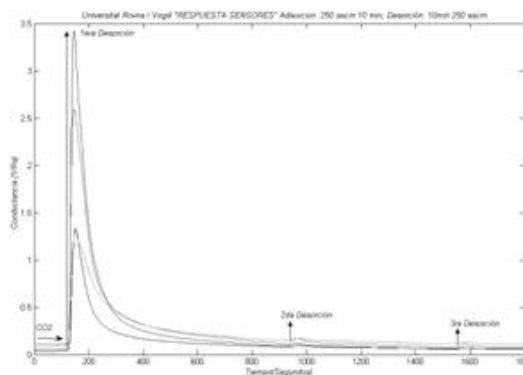


Fig. 8. Picos característicos del sistema de desorción térmica en la desorción de benceno

La figura 9 muestra un gráfico de PCA donde se puede ver las diversas agrupaciones correspondientes a los diferentes tipos de medidas.

Está claro que el sistema pensado es capaz de discriminar medidas con 20 y 10 ppb's de benceno comparado con el CO₂ puro y el CO₂ con compuestos interferentes.

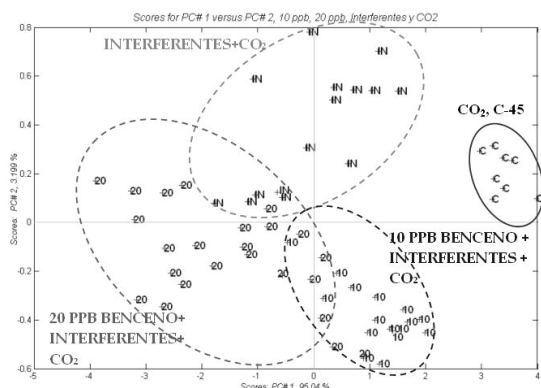


Fig. 9. Resultados por componentes principales y la discriminación de medidas

Una red neuronal fuzzy artmap fue aplicada para la clasificación de las medidas y el método de validación cruzada de orden uno "leave one-out" fue utilizado junto a la red para evaluar su respuesta. Con todos los métodos de normalización aplicados al conjunto de medidas para la disminución de derivas de los sensores se obtuvo un porcentaje de acierto del 97% de éxito en la clasificación de medidas. La tabla 6 presenta los resultados de la clasificación de los compuestos de 20 y 10 ppb's de benceno en un flujo de CO₂ y sus respectivos interferentes. De los resultados está claro que el sistema es capaz de detectar confiablemente hasta 10 ppb's de benceno a pesar de la presencia de otras especies interferentes.

4. CONCLUSIONES

Hemos demostrado cómo un sistema multisensor basado en los sensores de gases semiconductores puede detectar niveles bajos de benceno de 10 ppb's bajo una atmósfera de CO₂ a pesar de la presencia de otra especie ó gas contaminante. El uso de una unidad de desorción térmica de bajo coste tiene el potencial de aumentar la sensibilidad entre 100 a 500 veces comparada con la demostrada por solo el sistema multisensor. Se ha demostrado que puede ser posible la detección de trazas de bajos niveles de ppb's de benceno en un sector industrial.

Tabla 6. Diferentes mezclas y su respectiva codificación para la clasificación

Método de normalización	Porcentajes de acierto con la fuzzy ARTMAP
Auto-escalado	97 %
Centrado	92 %
Normalización por matriz	95 %
Normalización por sensor	94 %

REFERENCIAS

- [1]. ISBT carbon dioxide quality guidelines and analytical procedure bibliography, internacional Society of Beverage Technologists, USA, March 2001.
- [2]. R.L Firor, B. D. Quimby, Analysis of trace sulfur compounds in beverage grade carbon dioxide, Agilent Technologies Inc., USA April 2, 2001.
- [3]. Trace and Impurities in Beverage-Grade CO₂ Incorporating the Amperometric Sulfur Detector. PerkinElmer, USA, <http://www.perkinelmer.com/>. (2005).
- [4]. Leonello Dori, Sergio. N, Ivan. E, Anna. R. Mastrogiamomo, Laura. S, Elisabetta. P, "A Gas Chromatographic-like System for the Separation and Monitoring of Benzene Toluene and Xylene Compounds at the ppb Level Using Solid State Metal Oxide Gas Sensors", (2000), Istituto di Scienze Chimiche "F. Bruner", University of Urbino, Italy.
- [5]. T. Rechenbach, J. Nieß, P. Boeker, U. Schramm, G. Horner, S. Rösler, G. Krauskopf, S. Winter, E. Weber, J. Bargon, P. Schulze Lammers, *Improvement of the Sensitivity of an Ammonia Gas Sensor Based on a Quartz Microbalance by Thermal Desorption*, The 13th European Conference on solid-State Transducers (Euroensors XIII), September 12-15, (1999), The Hague, The Netherlands, pág:705-708.
- [6]. F.Bender, N. Barié, G. Romoudis, A. Voigt, M. Rapp, Development of a preconcentration unit for a SAW sensor micro array and its use for indoor air quality monitoring, *Sensors and Actuators B*, 2003, Vol: 93, Pág : 135-141, ISSN: 0925-4005.
- [7]. Tim. H, J. Niess, P. Schulze L, B. Diekmann, P. Boeker, "Online measurement of odorous gases close to the odour threshold with a QMB sensor system with an integrated preconcentration unit" *Sensors and Actuators B*, 2003, Vol: 95, pág: 39-45, ISSN: 0925-4005.