

DETECCIÓN OPTOACÚSTICA DE NO₂ CON EXCITACIÓN POR UN ARREGLO TRANSVERSAL DE LEDS AZULES

NO₂ OPTOACOUSTIC DETECTION BY TRANSVERSAL EXCITATION WITH AN ARRAY OF BLUE LEDS

G. D. Santiago¹, A. L. Peuriot², F. González², V. B. Slezak² y M. G. González¹

1. Laboratorio de Láser, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, Paseo Colón 850 (1063), Capital Federal.
2. Centro de Investigaciones en Láseres y Aplicaciones (CEILAP), Juan Bautista de Lasalle 4397 (1603), Villa Martelli, Bs. As.

e-mail: gsantia@fi.uba.ar

Se desarrolló una celda simple de vidrio cerrada de forma cilíndrica, para aplicación en detección optoacústica, que es iluminada transversalmente con 32 LEDs azules distribuidos uniformemente a lo largo del tubo. Se forzó la excitación del segundo modo longitudinal iluminando en un semiciclo la zona central, comprendida entre los nodos de la onda estacionaria. Asimismo, durante el otro semiciclo, se encienden los extremos, a la vez que se apagan los LEDs del centro. Así se consiguió que la integral de solapamiento entre el modo acústico y la fuente de luz no fuera nula como habría sucedido en el caso de una iluminación homogénea a lo largo de la celda. El dispositivo se utilizó en la medición de trazas de NO₂ en N₂ en forma estanca. Se caracterizó la adsorción física de moléculas en las paredes de vidrio y se contrastaron los resultados con un modelo de adsorción monocapa. Además el sistema es excelente para fines didácticos del efecto optoacústico en gases.

Palabras clave: Detección optoacústica, NO₂, LEDs

For application to photoacoustics a simple system was developed, based on a closed cylindrical glass cell which was transversally illuminated by 32 blue LEDs uniformly distributed along the pipe. The excitation of the second longitudinal mode was forced when only the central part of the tube, between nodes of the standing wave, was illuminated during half of period. Also, both end quarters were illuminated during the other half of period, in coincidence with the turning off of the central LEDs. Thus the overlapping integral between the acoustic mode and the light excitation was made different from zero whereas a null value would have been obtained with a uniform illumination along the cell. This setup was applied to the measurement of NO₂ diluted in N₂ in a non-flow regime. Moreover, the adsorption of molecules at the glass walls was characterized and the results fit well to a theoretical model based on mono-layer adsorption. This system seems to be practical and cheap for didactic purposes.

Keywords: Optoacoustic detection, NO₂, LEDs

I. INTRODUCCIÓN

La detección de trazas de NO₂ a través de técnicas optoacústicas (OA), tanto pulsadas como resonantes, ha sido desarrollada por varios autores^[1,2]. El continuo interés por querer cuantificar el NO₂, un agente contaminador urbano producido por los motores, proviene de sus características tóxicas que generan varios problemas de respiración así como también lluvia ácida. El espectro de absorción del NO₂ en la región del visible es amplio, teniendo la máxima sección eficaz en la región azul-violeta. Este amplio espectro de absorción hace posible excitar al NO₂ con diferentes fuentes láser. Usualmente, en la detección de trazas con técnicas OA, son usados láseres como el Nd:YAG^[3] doblado en frecuencia, el dye^[4] o el Ar^[5]. Estos dos últimos láseres, a pesar de su complejidad y tamaño, son atractivos debido a su capacidad de irradiar en la región azul, una

característica que mejora la sensibilidad de un arreglo OA. Sin embargo, estos láseres no son convenientes de utilizar cuando el objetivo es realizar un sistema portátil.

Hace ya algunos años que los láseres azules están disponibles. Los más potentes emiten a 405 nm, longitud de onda demasiado cercana al límite de disociación del NO₂. Otros modelos que operan a longitudes de onda más larga presentan todavía un costo relativamente alto. Los LEDs azules de alta potencia son otra opción atractiva en términos de costo y complejidad. A primera vista parecen ser inferiores a los láseres en lo que concierne a ancho de banda espectral y divergencia del haz. Lo primero no presenta un inconveniente importante en la detección OA de NO₂ debido al amplio espectro de absorción que posee el mismo. Por otro lado, el otro problema puede ser evitado convenientemente como se muestra en este trabajo donde se presenta un arreglo de detección simple excitado por un conjunto de LEDs.

II. PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO

La generación de ondas acústicas en gases por absorción de luz es descrita por una ecuación de onda lineal que, para la presión sonora p , presenta la solución de la forma:

$$p(\mathbf{r}, t) = A_0(t) + \sum_n A_n(t) p_n(\mathbf{r}) \quad (1)$$

donde A_n son las amplitudes del n -ésimo modo (n representa el índice de los tres modos acústicos) y p_n las soluciones normalizadas de la ecuación homogénea a las frecuencias de resonancia ω_n .

Si la transición óptica no se encuentra saturada y la energía transferida por colisiones a calor es más rápida que la modulación en frecuencia de la luz, entonces el término de fuente en la ecuación de onda puede ser considerado como linealmente dependiente con la intensidad de luz I . En el caso modulado, la dependencia en el tiempo de la excitación es asumida como $\exp(i\omega_n t)$, por lo tanto las amplitudes de presión sonora A_n para $n > 0$ son proporcionales a la integral de superposición entre el modo del láser $I(\mathbf{r})$ y las autofunciones de presión $p_n(\mathbf{r})$ ^[6,7]:

$$A_n(\omega) = K \cdot \int I(\mathbf{r}) p_n(\mathbf{r}) dV \quad (2)$$

Las pérdidas del sistema pueden ser tomadas en cuenta en el formalismo y, en tal caso, la constante de proporcionalidad K en (2) incluirá el factor de calidad Q de la resonancia.

En el caso de este trabajo, la celda es un cilindro cerrado con paredes rígidas. Con el micrófono enrasado con la pared de vidrio y dispuesto en el medio de la celda, el modo longitudinal más bajo que puede producir señal es el (002). Luego, para una celda de largo L , la integral en la ecuación (2) puede ser rescrita como:

$$A_{002} \propto \int_0^{L/4} I(\mathbf{r}) \cos\left(\frac{2\pi}{L} z\right) dS dz + \int_{3L/4}^L I(\mathbf{r}) \cos\left(\frac{2\pi}{L} z\right) dS dz + \int_{L/4}^{3L/4} I(\mathbf{r}) \cos\left(\frac{2\pi}{L} z\right) dS dz \quad (3)$$

Normalmente, en una geometría cilíndrica el haz láser es enviado a lo largo de eje de la celda con poca atenuación (muestras altamente diluidas). De esta manera la iluminación es homogénea a lo largo de la cavidad acústica y entonces la integral (3) es casi cero y aparece muy poco o nada de señal en el micrófono. Por otro parte, si el total de la celda es iluminada pero la excitación se enciende entre $L/4$ y $3L/4$ durante la mitad de un periodo del modo acústico (002) entonces se puede forzar una señal acústica haciendo que la integral de superposición en (3) sea diferente de cero. Si, durante la otra mitad del periodo, son iluminados sólo el primer y último cuarto, nuevamente una señal acústica es obtenida, igual a la anterior. En resumen, si se elige una adecuada iluminación transversal, en lo que concierne a la distribución espacial y a la fase relativa, se puede forzar una ganancia en el modo longitudinal (002).

Este principio de funcionamiento fue aplicado al sistema OA de detección de NO_2 que se presenta en este trabajo.

III. ARREGLO EXPERIMENTAL

Una fuente de luz barata y común que emite en coincidencia con el rango de mayor intensidad de absorción del NO_2 es el LED azul. El espectro de emisión de un LED típico es mostrado en la figura 1 junto con el espectro de absorción del NO_2 ^[8].

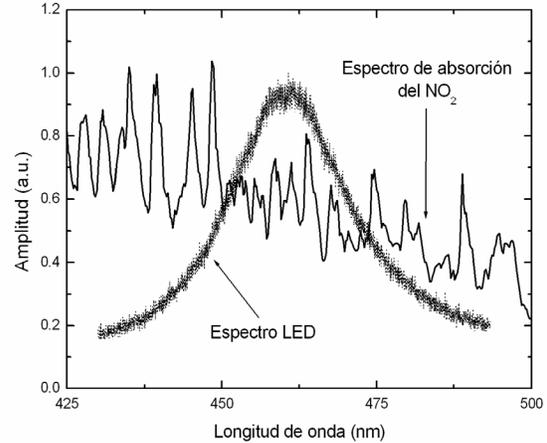


Figura 1. Comparación del espectro de emisión del LED con el de absorción del NO_2 .

La potencia óptica del LED usado en este trabajo (Kingbright, dia. 5mm) fue de aproximadamente 5 mW a 30 mA.

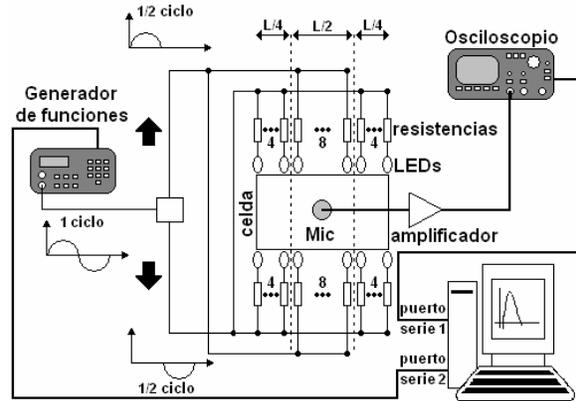


Figura 2. Arreglo experimental.

El arreglo de la figura 2 representa un esquema de excitación compuesto por 16 LEDs que están uniformemente distribuidos externamente a lo largo de la celda (vidrio Pyrex, 17 cm de largo, 0.8 cm dia. interior) y enfrentados a éstos se encuentra otra hilera de LEDs con la misma cantidad. Los mismos son alimentados por una corriente alterna que opera a frecuencias alrededor de la de resonancia del segundo modo longitudinal (2 kHz para N_2 a temperatura ambiente). De esta manera, es posible relevar la curva de resonancia y obtener la máxima señal en el micrófono (Knowles, EK 3132). Esta es amplificada y promediada 128 veces con un osciloscopio Tektronix

TDS 220. Una PC controla el osciloscopio y un generador de señal Stanford DS340 que provee una tensión alterna de bajo nivel la cual es enviada a una etapa de potencia que excita los LEDs. La señal registrada con el osciloscopio es procesada a través de la transformada de Fourier de alta resolución^[9] y el valor máximo de la potencia espectral en la frecuencia de excitación es guardada. Este procedimiento es repetido a diferentes frecuencias cercanas a la de resonancia de la celda con pasos lo suficientemente pequeños como para tener una buena definición del máximo. Las amplitudes determinan el pico de resonancia el cual muestra un perfil Lorentziano, con un factor Q de la celda de 40.

III. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Las consecuencias del principio de funcionamiento se observan en la figura 3.

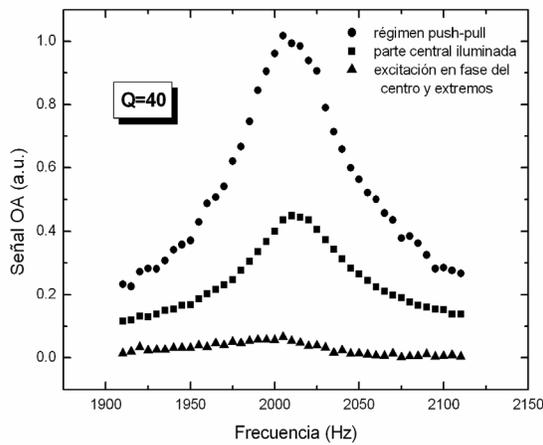


Figura 3. Señal OA en diferentes condiciones de excitación.

De la discusión dada en la sec. 1 si solamente la parte central fuera iluminada a la frecuencia de resonancia del modo (002), la señal sería casi igual a la que se obtendría si sólo los extremos fueran iluminados, generando así una señal cuyo valor es la mitad del obtenido en el régimen de excitación alternada (*push-pull*). Si todos los LEDs son encendidos en fase, no aparece señal OA tal como predice el valor de la integral (3) y se muestra en la figura 3.

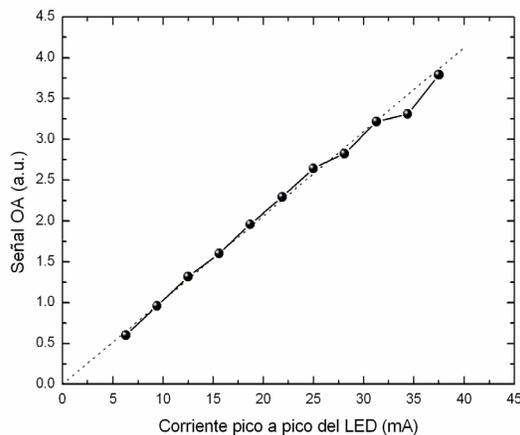


Figura 4. Señal OA en función de la corriente del LED en régimen lineal.

Para estudiar la linealidad del sistema OA, primero se midió la dependencia de la energía óptica total de los LEDs con respecto a la corriente de alimentación. Para esto se colocó frente a una de las ventanas de la celda un fotodiodo que muestreaba la emisión media de los LEDs. Los resultados indicaron que la energía óptica tiende a saturar para valores de corriente mayores a 40 mA por LED. En el rango lineal, la señal OA también demostró una dependencia lineal con la corriente de los LEDs (Figura 4).

IV. MODELO DE ADSORCIÓN MONOCAPA

Dado el escaso volumen de la celda, los procesos de adsorción-desorción ocurren rápidamente lo cual resulta inconveniente al momento de calibrar el sistema. Cada adquisición de la curva de resonancia requiere de un tiempo relativamente prolongado debido a la cantidad de promedios necesarios para obtener una buena relación señal a ruido. Es así que la señal registrada disminuye a lo largo del tiempo como se muestra en la figura 5. La curva continua que aproxima los datos experimentales fue obtenida a partir de un modelo de adsorción monocapa basado en ecuaciones de conservación de masa y equilibrio dinámico de adsorción y desorción, el cual determina una relación funcional para la presión de la forma^[11]:

$$\frac{p(t)}{p_o} = \frac{(1 + (p_\infty - 1)\beta)\exp(-\alpha t) - p_\infty\beta}{\exp(-\alpha t) - \beta} \quad (3)$$

α y β dependen de la relación entre la superficie y el volumen de la celda, la densidad de sitios disponibles a $t=0$, el cociente de las tasas de desorción y adsorción y de la presión inicial p_o . La presión p_∞ está normalizada respecto de p_o .

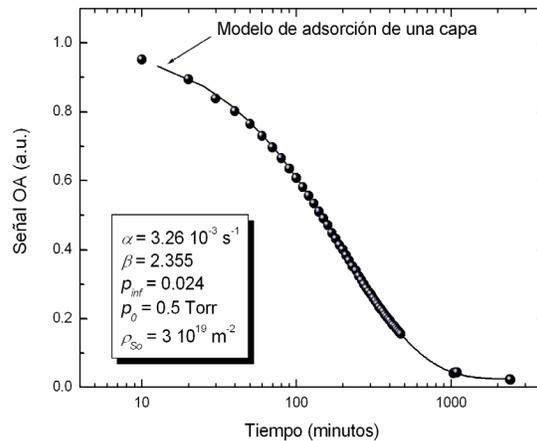


Figura 5. Desaparición de la señal OA a lo largo del tiempo.

En la misma figura 5 se reportan los valores correspondientes a esta celda. Con la expresión (3) extrapolándola al instante inicial se obtuvo cada uno de los puntos de la curva de calibración.

V. CALIBRACIÓN DEL SISTEMA

La misma fue desarrollada para mezclas desde 30 hasta 700 ppmV de NO₂ en N₂ a presión atmosférica y una corriente pico a pico de LED de 37 mA (Figura 6). Dada la disposición de las fuentes no fue posible medir la potencia óptica total, sin embargo se monitoreó la señal óptica que emergía por las ventanas a fin de normalizar la señal OA. Todas las medidas fueron hechas en régimen estanco y de forma rápida luego de prepararse la mezcla de manera de tratar de minimizar posibles errores debido a adsorción de NO₂ en las paredes de la celda. La tasa de adsorción, determinada en la sección anterior, permitió hacer mediciones con duraciones de 20 minutos con errores menores al 10 %.

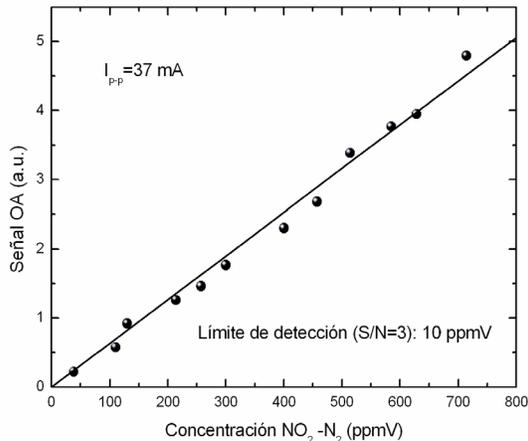


Figura 6. Curva de calibración para muestras NO₂-N₂.

La señal obtenida para N₂ puro a presión atmosférica establece un límite de medición de 10 ppmV (S/N=3). Este límite es probablemente debido a los ciclos de expansión y contracción de las paredes de vidrio de la celda. Se llegó a esta conclusión luego de obtener un fondo de señal bajo cuando se bloqueó la iluminación.

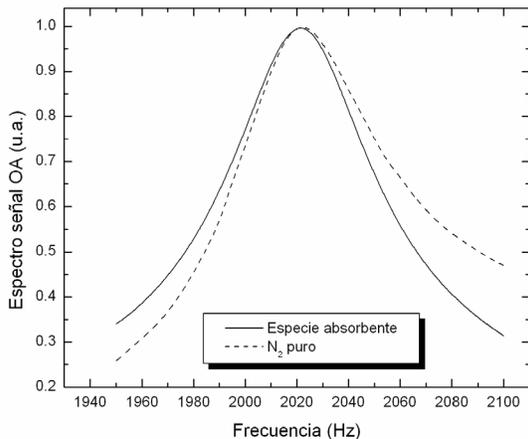


Figura 7. Espectro de amplitud de la señal obtenida con una concentración > 100 ppmV de NO₂ y otra con N₂ puro.

El fondo obtenido resultó ser significativamente superior al que hemos encontrado en otros arreglos experimentales por lo que se comenzó un estudio del

mismo a fin de reducirlo o descontarlo de las mediciones. Como primera experiencia se decidió caracterizar el espectro de amplitud y fase de la señal obtenida con N₂ puro y la correspondiente a una con NO₂. Los resultados más significativos, aún en evaluación, son mostrados en las figuras 7 y 8. El espectro de amplitud con NO₂ presente (concentraciones >100 ppmV) sigue muy ajustadamente un perfil Lorentziano (curva continua). Por el contrario la señal correspondiente a N₂ puro muestra un significativo apartamiento.

Esto también se traduce en el espectro de fase. Tomando como referencia de cero grado al obtenido con altas concentraciones de NO₂ se nota un progresivo cambio de fase conforme se disminuye la concentración del mismo hasta llegar a los -60 grados, que es el caso con N₂ puro. Esta diferencia sugiere que sería posible descontar la componente debida a la adsorción de las paredes, lo cual está siendo estudiado al presente. Un ajuste numérico a las mediciones realizadas hasta el momento indica una ley de la forma $A_0 \arctg(C/C_{sat}) + A_1$ (figura 8).

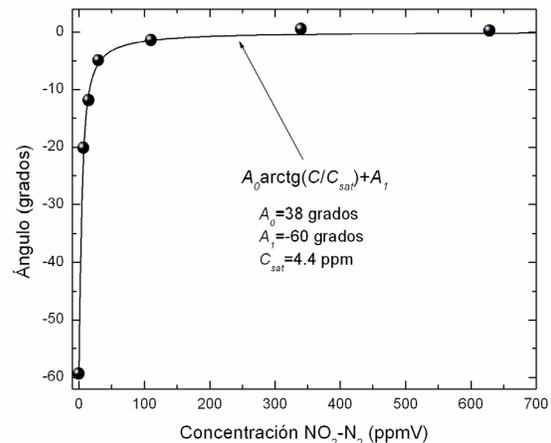


Figura 8. Espectro de fase en función de la concentración de NO₂.

VI. CONCLUSIONES

Se ha obtenido un dispositivo OA que reemplaza fuentes láser caras y voluminosas por LEDs económicos y robustos. Esto lo transforma en apto para mediciones de campo. Por otra parte, el esquema de funcionamiento pone de relieve los principios físicos involucrados en el efecto OA, lo cual resulta atractivo para el uso en la enseñanza y además muy adecuado para estudiantes debido a su robustez. Los resultados demuestran, hasta este momento, que esta dispositivo OA también puede ser útil como detector de NO₂ en muestras con concentraciones relativamente altas, tales como aquellas que provienen de los motores diesel^[7,10].

Referencias

- [1] A.M. Angus, E.E. Marinero and M.J. Colles, "Opto-acoustic spectroscopy with a visible CW dye laser", *Opt. Commun.* **14**, 223-225 (1975).
- [2] P.C. Claspy, Chang Ha and Yoh-Han Pao, "Optoacoustic detection of NO₂ using a pulsed dye laser", *Appl. Opt.* **16**, 2972-2973 (1977).

- [3] V. Slezak, G. Santiago and A. L. Peuriot, "Photoacoustic detection of NO₂ traces with CW and pulsed green lasers", *Lasers and Optics in Eng.* **40**, 33-41 (2003).
- [4] V. Slezak, "Pulsed photoacoustic spectroscopy in NO₂-N₂", *Appl. Phys. B*, **73**, 751-755 (2001).
- [5] G. Santiago, V. Slezak and A. L. Peuriot, "Resonant photoacoustic gas sensing by PC-based audio detection", *Appl. Phys. B*, **77**, 463-465 (2003).
- [6] A. Miklós, P. Hess and Z. Bozóki, "Application of acoustic resonators in photoacoustic trace gas analysis and metrology", *Rev. Sci. Instrum.* **72**, 1937-1955 (2001).
- [7] S. Bernegger and M.W. Sigrist, "CO laser photoacoustic spectroscopy of gases and vapors for trace gas analysis", *Infrared Phys.* **30**, 375-429 (1990).
- [8] W. Schneider, G.K. Moortgat, G.S. Tyndall and J.P. Burrows, *J. Photochem. Photobiol. A*, **40**, 195-217 (1987).
- [9] V. Slezak, "Signal processing in pulsed photoacoustic detection of traces by means of a fast Fourier transform-based method" *Rev. Sci. Instrum.* **74**, 642-644 (2003).
- [10] V. Slezak, J. Codnia, A.L. Peuriot and G. Santiago, "Resonant photoacoustic detection of NO₂ traces with a Q-switched green laser", *Rev. Sci. Instrum.* **74**, 516-518 (2003).
- [11] A. Romero, D. Cartelli, A. Peuriot, V. Slezak y G. Santiago, "Evolución de la adsorción caracterizada por método fotoacústico", Presentado a la reunión AFA 2005.