

ESTUDIO DE LA DETECCIÓN OPTOACÚSTICA PULSADA DE ETILENO POR MEDIO DE UN LÁSER DE CO₂ TEA

PULSED OPTOACOUSTIC DETECTION OF ETHYLENE BY MEANS OF A TEA CO₂ LASER

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

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 aplicó la técnica optoacústica pulsada a la detección de trazas de etileno en nitrógeno, excitando con un láser TEA de CO₂. Se utilizó una celda unidimensional con filtros de cuarto de onda en los extremos a fin de reducir la intensidad de la señal generada por la absorción de las ventanas de KCl que cierran la celda. Sin embargo, a pesar de esto, el espectro de Fourier de la señal obtenida con nitrógeno puro presenta componentes asociadas con el calentamiento local de las ventanas no despreciables. Se estudió la influencia de este fenómeno en la medida de bajas concentraciones de absorbente, el cual impuso una limitación en la detección equivalente aproximadamente a una concentración de 500 ppbV (1ppbV=10⁻⁹ partes en volumen). Cuando se realizó la calibración del sistema se tomó en cuenta la no linealidad de la absorción del etileno en la línea P(14) debido a saturación y ensanchamiento por potencia para los valores de fluencia utilizados. También se midió la fluencia de saturación en transiciones vecinas.

Palabras clave: Detección optoacústica, Etileno, láser TEA CO₂

The pulsed photoacoustic technique was applied to the detection of ethylene in nitrogen, based on a TEA CO₂ laser. A one-dimensional pipe with quarter-wavelength-filters at both ends was used in order to reduce the noise coming from heating-up of the KCl windows. Nevertheless, the Fourier spectrum of the photoacoustic signal coming from pure nitrogen presents frequencies associated with a non negligible local warming-up of the windows. The influence of this phenomenon on the measurement of very low concentrations of the absorbing species has been studied; the imposed detection limit has been found to be around 500 ppbV (1ppbV=10⁻⁹ parts in volume). During calibration of the system the non-linearity of radiation absorption by ethylene at the 10P(14) line was considered; this is due to absorption saturation and power broadening, which happen in ethylene even at rather low fluence values. The saturation fluence was also determined at other neighboring laser lines.

Keywords: Optoacoustic detection, Ethylene, TEA CO₂ laser

I. INTRODUCCIÓN

El etileno es una enzima gaseosa^[1] que interviene en procesos de crecimiento y maduración de vegetales y como tal, es frecuentemente utilizado para caracterizar el estado de frutas y verduras. Debido a que este gas presenta líneas de absorción en el infrarrojo próximas a las del láser de CO₂ se decidió implementar un arreglo de medición optoacústico (OA) de este gas con vistas a un potencial uso en sistemas de monitoreo del estado de reproducción, crecimiento y senescencia de plantas. A tal fin se efectuó un estudio detallado de las señales OA generadas por este gas empleando como fuente un láser de CO₂ tipo TEA sintonizable. El uso de esta fuente pulsada, en lugar de una continua modulada, resulta atractivo dado que no sólo las potencias pico son elevadas, sino también que en un único pulso se puede registrar la totalidad del espectro de la señal OA,

evitando así los relativamente largos períodos de adquisición propios de la técnica OA resonante^[2]. Esta cualidad de la fuente pulsada presenta una contrapartida: dadas las altas fluencias del láser son previsibles fenómenos de saturación de la muestra irradiada, por lo que la señal acústica generada ya no es directamente proporcional a la energía del láser y se torna necesario caracterizar la forma de absorción de la muestra bajo estudio.

II. ARREGLO EXPERIMENTAL

Nuestro láser sintonizable de CO₂, cuya cavidad es un resonador acoplado por difracción, descrito en detalle en [3], ha sido utilizado como fuente de radiación en el esquema de detección OA cuyo arreglo experimental se muestra en la figura 1.

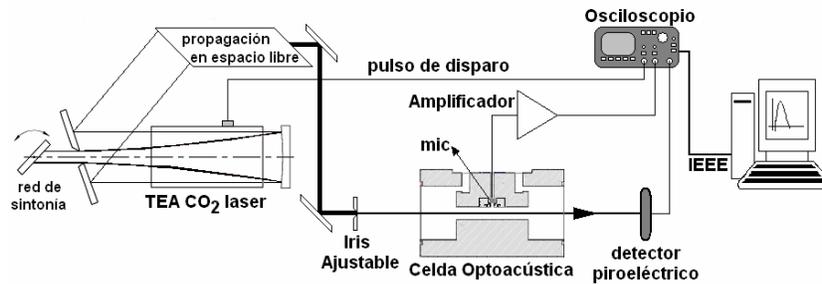


Figura 1. Arreglo experimental.

El láser pasa por un iris de 8 mm de diámetro a fin de recortar los lóbulos secundarios del haz. Éste ingresa a una celda unidimensional de aluminio con filtros de cuarto de onda en los extremos y cerrada con ventanas de KCl. La longitud de la celda es de 14 cm y los diámetros de la zona filtro y resonador son de 3 cm y 1,2 cm respectivamente. La celda fue operada en régimen estanco. La radiación emergente de la cavidad acústica fue medida con un detector piroeléctrico (OPHIR PE50-BB-LP, responsividad 2,164 V/J) a fin de normalizar la señal OA. El micrófono es un electroto de bajo ruido (Knowles EK-3132) que se encuentra dispuesto en la mitad de la celda. Las señales del micrófono y del detector piroeléctrico fueron captadas simultáneamente por un osciloscopio digital (HP 54616B) y luego transmitidas a una PC a través del puerto de comunicaciones IEEE 488 para su posterior procesamiento y almacenamiento. El disparo del osciloscopio fue sincronizado con el del láser con el objetivo de registrar fehacientemente la relación temporal entre el pulso láser y la señal OA.

III. ABSORCIÓN DE LAS VENTANAS

Un ejemplo de la evolución temporal de las señales OA captadas por el micrófono es presentado en la figura 2.

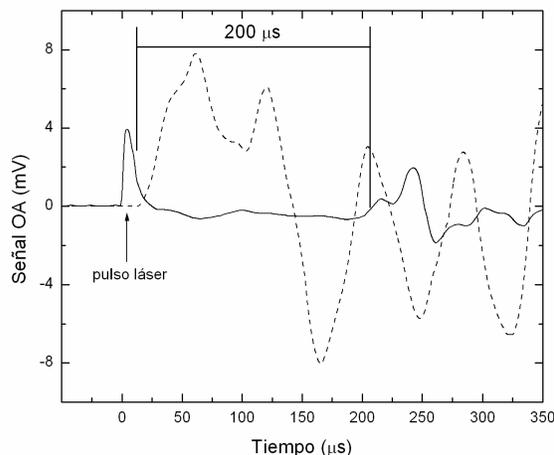


Figura 2. Evolución temporal de señales OA. Curva sólida: señal ventanas. Curva de puntos: señal de 16 ppm atenuada 50 veces.

La curva con trazo de puntos representa la señal OA captada para una mezcla con ~16 ppmV (1 ppmV=10⁻⁶ partes en volumen) de C₂H₄ en 700 Torr de N₂ excitando

con la línea láser 10P(14) a la cual el etileno presenta la mayor absorción. A esta presión parcial de etileno se puede considerar iluminación uniforme en toda la celda. La curva de trazo lleno representa la medición con N₂ puro. Las amplitudes relativas de ambas curvas se encuentran fuera de escala debido a que la primera es mucha más intensa que la segunda. El primer máximo que se puede apreciar en la curva sólida no pertenece a la señal OA sino que es debido a tensiones inducidas por la descarga del láser. En la curva de puntos no se aprecia debido a que estas perturbaciones presentan un valor relativamente pequeño comparado con la señal OA para estas concentraciones.

La medida obtenida en N₂ puro aparece debido al calor generado por la absorción en las ventanas de KCl. En la figura 2 se observa un retardo temporal en la aparición de una y otra señal que se puede estimar como la razón de la mitad del largo de la celda a la velocidad del sonido c_s , la cual está dada por la conocida relación:

$$c_s = \sqrt{\frac{\gamma \cdot R \cdot T}{M}} \quad (1)$$

donde $\gamma = C_p/C_v$ es la razón de los calores específicos a presión y volumen constante, respectivamente, R es la constante universal de los gases, T la temperatura absoluta y M es la masa molar del gas. A partir de la ecuación (1) se obtiene una velocidad del sonido de 352 m/s para N₂ a temperatura ambiente. En la figura 2 se puede ver un retardo entre ambas señales de aproximadamente 200 μ s que se encuentra en concordancia con lo calculado usando el criterio mencionado más arriba.

También se puede observar una pequeña ondulación en los primeros 200 μ s de la curva sólida. Ésta está asociada a distintos modos de vibración que se transmiten por el cuerpo metálico de la celda y que probablemente fueron excitados por diferentes fuentes de ruido: el impacto del láser TEA contra las ventanas o el ruido acústico generado por la descarga. Esto se verificó realizando varias mediciones en vacío.

La utilización de una celda con filtros de cuarto de onda en los extremos redujo la intensidad de la señal generada por la absorción de las ventanas de KCl. Sin embargo, el espectro de Fourier de la señal obtenida con nitrógeno puro presenta componentes asociadas con el calentamiento local de las ventanas no despreciables respecto a las referidas de la especie absorbente (EA) para concentraciones inferiores a 1 ppmV.

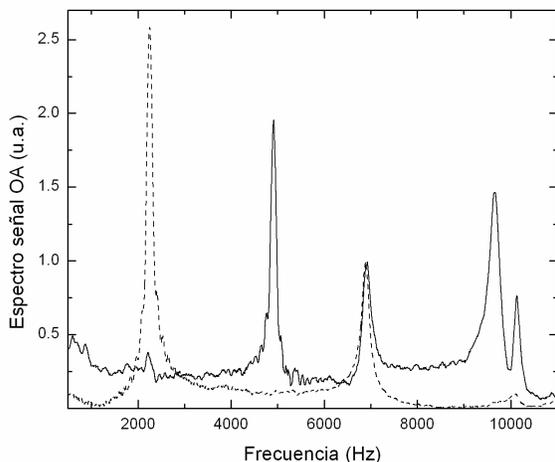


Figura 3. Espectro de Fourier. Curva sólida: señal ventana. Curva de puntos: señal de la especie absorbente atenuada 100 veces. Ambas curvas se encuentran normalizadas con respecto al valor pico en 7000 Hz.

En la figura 3 puede observarse que la señal proveniente de las ventanas (SV) difiere espectralmente de la señal EA. Esto es debido a que la primera puede asimilarse a dos fuentes puntuales concentradas en los extremos mientras que la segunda proviene de un cilindro excitado uniformemente a lo largo de la muestra.

La SV depende de la humedad absorbida por ser el KCl un compuesto higroscópico y también, de la energía del pulso láser. Además, puede agregarse, que su contribución no puede meramente extraerse en el espectro de amplitudes debido a la diferencia de fase con la señal EA. Esta se encuentra vinculada con las amplitudes relativas de ambas señales. Si se conociera esta relación se podría suprimir exitosamente la SV.

IV. DEPENDENCIA DE LA SEÑAL CON LA ENERGÍA

Un detallado conocimiento de la respuesta del sistema OA ante variaciones de la energía del pulso láser y concentraciones es importante para un monitoreo confiable de trazas de gas. En esta sección se verá la dependencia del sistema frente a cambios en la energía de los pulsos del láser utilizado.

Las primeras investigaciones se realizaron en N_2 puro a 700 Torr. Aquí se encontró una dependencia lineal de la señal OA generada por la absorción de las ventanas. Por otro lado, en presencia de concentraciones de C_2H_4 superiores a 500 ppbV la SV se vuelve despreciable. Teniendo esto en cuenta, en la figura 4 se muestran las medidas realizadas a una concentración constante de 16 ppm en 700 Torr de N_2 con el láser sintonizado en las líneas 10P(14) (cuadrados) y 10P(12) (círculos).

Los datos correspondientes a la línea 10P(14) a 40 mJ son 2,15 veces mayores que los medidos en la 10P(12), debido a la marcada diferencia entre los coeficientes de absorción del etileno en las distintas longitudes de ondas. Además, se observa una relación no lineal entre la señal OA y la energía del láser cuando éste se encuentra sintonizado en la línea con mayor absorción.

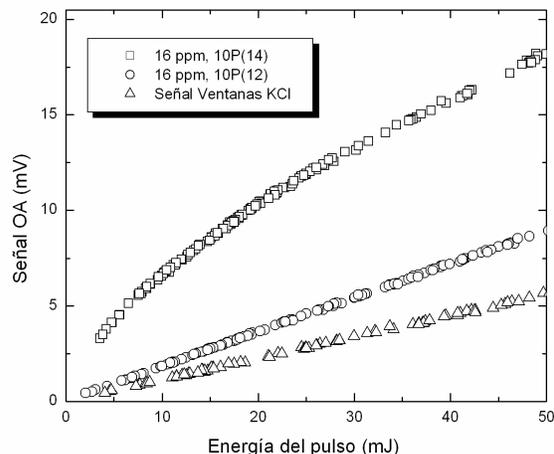


Figura 4. Señal OA a diferentes energías de pulso. Cuadrados: 16 ppm de C_2H_4 con línea 10P(14). Círculos: 16 ppm de C_2H_4 con línea 10P(12). Triángulo: señal ventana amplificada 5 veces. Todo las medidas en 700 Torr de N_2 .

La no linealidad en la absorción es debida a una combinación de saturación homogénea con ensanchamiento por potencia. La señal OA resultante para mezclas a presión atmosférica queda dada por^[4]:

$$S_{OA} = c_C \cdot \alpha \cdot P_{EA} \cdot L_c \cdot \frac{F}{\sqrt{1 + F/F_{sat}}} \quad (2)$$

donde c_C es la constante de la celda, α y P_{EA} son el coeficiente de absorción de pequeña señal y presión parcial de la EA respectivamente, L_c el largo de la celda, F y F_{sat} las fluencias de excitación y saturación respectivamente. Para el cómputo de la fluencia se asumió un haz de distribución aproximadamente homogénea. Los datos presentados en la figura 4 siguen ajustadamente la ley (2).

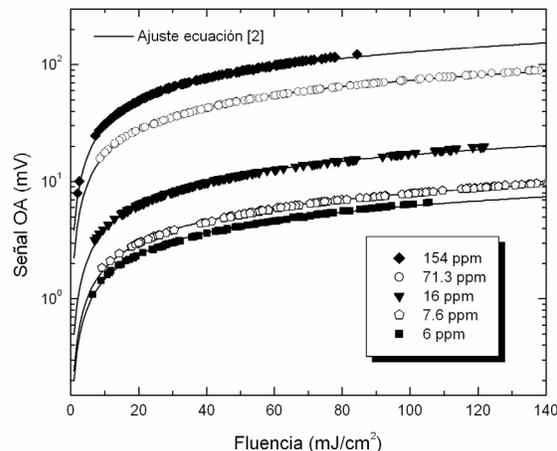


Figura 5. Señal OA a diferentes fluencias. Los puntos denotan las medidas y las curvas el mejor ajuste encontrado utilizando la ecuación 2. Para la transición 10P(14).

El estudio realizado demuestra que la fluencia de saturación F_{sat} es, en buena aproximación, independiente de la concentración y es relativamente baja (~ 9 a 11 mJ/cm^2) para la línea láser 10P(14) para la cual la

sección eficaz de absorción es alta (figura 5). Cuando se irradia con la línea 10P(12) la fluencia de saturación se incrementa drásticamente a valores superiores a 900 mJ/cm² (figura 6). Este resultado es esperable dado que se prevé teóricamente que, cuando la sección eficaz de absorción baja, la fluencia de saturación aumenta.

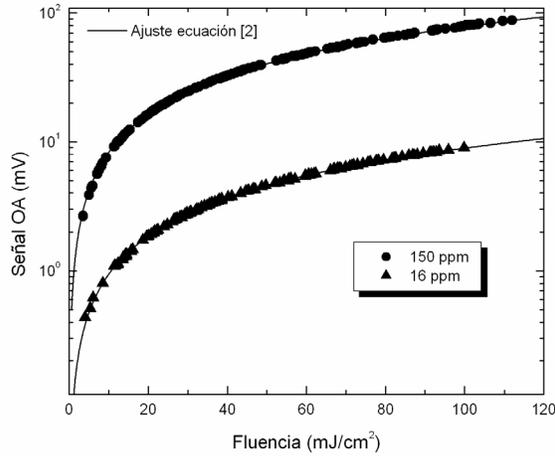


Figura 6. Señal OA a diferentes fluencias. Los puntos denotan las medidas y las curvas el mejor ajuste encontrado utilizando la ecuación 2. Para la transición 10P(12).

Para una determinación precisa de la fluencia de saturación fue necesario irradiar con energías relativamente bajas. En estas condiciones la señal eléctrica brindada por el detector piroeléctrico se encontraba contaminada con ruidos de tipo impulsivo mayoritariamente derivados de la descarga del láser (figura 7, trazo continuo) que no pueden ser eliminados a través del promediado. Estos ruidos fueron sustraídos haciendo uso de un filtro neuronal^[5]. En la misma figura se muestra el resultado obtenido luego del filtrado (curva de puntos).

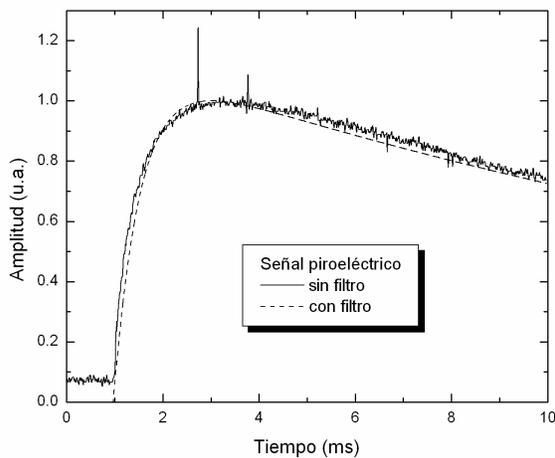


Figura 7. Evolución temporal de la señal proveniente del detector piroeléctrico.

V. CALIBRACIÓN DEL SISTEMA

La curva de calibración del sistema fue relevada para la línea 10P(14). Las diferentes concentraciones de

etileno fueron irradiadas a diferentes energías. Luego fue tenida en cuenta la ecuación (2) a los efectos de normalizar. Se realizaron aproximadamente 100 medidas por cada concentración. En la figura 8 se muestra la calibración del sistema. Como es de esperarse, la respuesta del mismo, habiendo normalizado por la ecuación 2, presenta una dependencia lineal con la concentración con un coeficiente de correlación de 0.999.

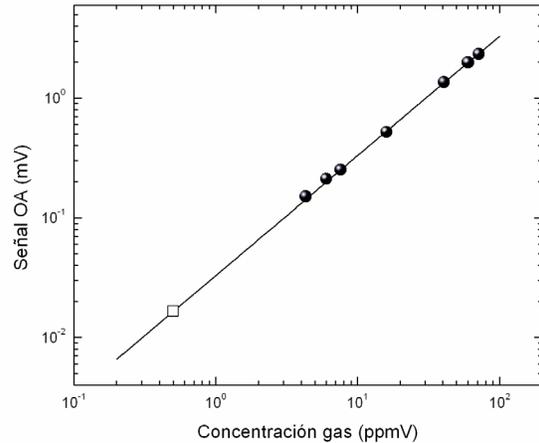


Figura 8. Curva de calibración. Cuadrado: límite de detección.

Arbitrariamente se consideró como concentración mínima registrable aquella para la cual el error entre la concentración computada y la esperada superaba el 20 % de error. El límite en este trabajo de 500 ppb (cuadrado figura 8) podría deberse a dos factores, la desorción de las paredes por el paso del tiempo y la señal OA generada por la absorción de las ventanas. Para ver la incidencia del primer factor se realizaron diferentes medidas a distintas concentraciones a través del tiempo, donde se encontró que la desorción de las paredes es despreciable para el tiempo en que se llevan a cabo 100 medidas a una concentración dada. Por otro lado, la SV presenta un valor relativamente grande que la convierte en el principal factor del límite de medición, despreciando cualquier otro.

VI. CONCLUSIONES

La mayor absorción del etileno se registra en la línea 10P(14) del láser de CO₂ por lo que resulta natural efectuar las medidas a esa longitud de onda. Sin embargo, una determinación precisa de la concentración de etileno demanda conocer la fluencia de saturación del mismo dado que la energía absorbida no depende linealmente con la excitación, encontrándose efectos combinados de saturación homogénea y ensanchamiento por potencia.

La señal asociada con el calentamiento por la absorción de las ventanas determina el límite de medición del sistema. La forma más inmediata de mejorar sería reemplazando las ventanas de KCl por otras de menor absorción en el infrarrojo, como el ZnSe. Las mejoras con el uso de ventanas de baja absorción han sido reportadas en [1] donde se llegó a un límite de

medición de 50 ppb, una década por debajo de nuestro mejores resultados. Sin embargo, si se conociera la relación en amplitud y fase entre la señal OA generada por la EA y SV podría lograrse una extracción numérica, que no solo sería más económico sino representaría una mejora para los casos en donde ya se utilizan materiales de baja absorción. Al presente se está desarrollando un algoritmo tendiente a esta mejora.

Referencias

- 1- F. B. Abeles, P.W. Morgan, M. E. Saltveit Jr., Ethylene in plant biology, Academic Press, Londres, 1992.
- 2- S. Schaefer, A. Miklòs y P. Hess en Progress in Photothermal and Photoacoustic Science and Technology, A. Mandelis, P. Hess (Eds.), Life and Earth Sciences series, **3**, SPIE, Washington, 1997.
- 3- A. Peuriot, G. Santiago y C. Rosito, "Numerical and experimental study of stable resonators with diffractive output coupling", *Opt. Eng.*, **41**, 1903 (2002).
- 4- P. Repond and M. Sigrist, "Photoacoustic spectroscopy on trace gases with continuously tunable CO₂ laser", *Appl. Opt.*, **35**, 4095 (1996).
- 5- M. González, G. Santiago, A. Peuriot y V. Slezak, "Recovery of noisy pyroelectric-detector signals through neural-network processing", *Rev. Sci. Instrum.*, **76**, disponible on-line (2005).