

# Técnica de lente térmica pulsado para detección de trazas de Cr(VI) en agua

## Pulsed thermal lens technique for Cr(VI) traces detection in water

E. Lescano<sup>a</sup>, N. Barreiro<sup>a\*,\*</sup>, V. Slezak<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Centro de Investigaciones en Láseres y Aplicaciones CEILAP, Instituto de investigaciones científicas y técnicas para la defensa, Buenos Aires, Argentina.

Recibido: 12/01/2015; Aceptado: 29/04/2015

La detección de metales pesados liberados en agua por medios naturales o antropogénicos es de gran interés a nivel mundial ya que estos pueden afectar la vida tanto de la población humana como de la fauna y flora. En particular, el Cr(VI) es un metal producido en numerosos procesos industriales y la exposición al mismo puede ser letal. En este sentido, es importante el desarrollo de una técnica selectiva que permita la detección de Cr(VI) con bajo límite de detección. En este trabajo se propone la utilización de la espectroscopia de lente térmica en montaje collinear dual-beam mismatched, para la detección de muestras de Cr(VI) en complejo con DPC, lo cual incrementa y corre al verde su pico de absorción. Para ello, se utiliza un láser de excitación de colorante pulsado sintonizado mediante una red de difracción en 540nm, máximo de absorción del complejo Cr(VI)-DPC, y un diodo de 635 nm como haz de prueba. Este trabajo muestra la optimización del sistema y su calibración obteniendo un límite de detección de 0.004 mg/l. Posteriormente se aplicó el sistema a la medición en muestras de agua del río Reconquista y de la canilla obteniendo concentraciones de Cr(VI) bajas en comparación al máximo permitido por la Organización Mundial de la Salud (0.05 mg/l).

*Palabras Claves: Lente Térmica, Analisis ambiental, Cromo hexavalente*

The detection of heavy metals in water coming from natural and anthropogenic sources is of great interest all over the world because it can affect human life as well as aquatic and terrestrial organisms. In particular, Cr(VI) is a metal produced in many industrial processes and exposure to it can be lethal. In this sense, it is important to develop a selective technique which allows Cr(VI) detection with low detection limit. In this work we propose the use of thermal lens spectroscopy in collinear dual-beam mismatched configuration, for the detection of Cr(VI) in samples with DPC, which increases and shifts to the green part of the spectrum its absorption peak. For this, we used for excitation a pulsed dye laser tuned by means of a diffraction grating at the absorption maximum of the Cr(VI)-DPC complex at 540 nm and a probe diode laser at 635nm. This work shows the optimization of the system and its calibration obtaining a detection limit of 0.004 mg/l. Next, we applied the system to measure water samples of Reconquista River and sink water obtaining low Cr(VI) concentrations compared to the maximum allowed by the World Health Organization (0.05 mg/l).

*Key Words: Thermal Lens, Environmental analysis, Hexavalent chromium*

### I. Introducción

El Cr(VI) es utilizado en diversas industrias (cromado, fabricación de pigmentos, curtido de cueros, etc.) produciendo desechos tóxicos que muchas veces alcanzan el agua de los ríos. La inhalación o el contacto directo con compuestos de Cr(VI) puede irritar los ojos, la piel y las mucosas y la exposición crónica puede provocar daños permanentes en los ojos. Además, es tóxico e incluso letal si es ingerido y es cancerígeno bajo exposición crónica.<sup>1</sup> La Organización Mundial de la Salud (OMS) recomienda desde 1958 una concentración máxima de 0,05 mg/l en el agua de consumo doméstico<sup>2</sup>. Por estos motivos es de interés el desarrollo de una técnica de bajo límite de detección para el monitoreo de Cr(VI) en agua potable y ríos. En este sentido, este trabajo estudia la aplicación de la espectroscopia de lente térmica (TLS, por sus siglas en inglés), la cual es adecuada para medición de trazas de Cr(VI)<sup>3</sup>. Existen múltiples técnicas que permiten la medición de Cr(VI) en solución. Entre ellas se encuentran

los métodos colorimétricos, cromatografía líquida y espectroscopia de masas<sup>4</sup>. Sin embargo, TLS es una técnica muy utilizada por su alta sensibilidad y bajo límite de detección. Tiene un amplio espectro de aplicaciones incluyendo medición de trazas y caracterización de líquidos líquidos, sólidos y gases permitiendo su uso en medicina, industria y control ambiental<sup>3,5-15</sup>. Esta técnica se basa en el estudio de la variación de índice de refracción producido por calentamiento en una muestra debido a la relajación térmica de sus moléculas, las cuales fueron previamente excitadas con una fuente luminosa enfocada. Esta fuente debe tener una longitud de onda en la que la muestra a estudiar presente máxima absorbancia<sup>5</sup>. El estudio del índice puede ser realizado con la misma fuente con que se realiza la excitación<sup>6,7</sup> o con un haz láser de prueba de baja potencia<sup>5,6</sup>. Para el segundo caso, ha sido demostrado que el montaje *collinear dual-beam mismatched*, en el que los focos de los haces de excitación y prueba no son coincidentes sobre la muestra, permite maximizar la señal<sup>5</sup>.

\* nbarreiro@citedef.gob.ar

En este trabajo se muestra la detección de Cr(VI) en agua utilizando TLS en una disposición *collinear dual-beam mismatched*. Se hizo uso de una conocida reacción selectiva<sup>15,16</sup> que presenta el Cr(VI) al formar un complejo con DPC para incrementar la absorbancia y correr el pico de absorción de la muestra a una longitud de onda conveniente. En estas condiciones se realizó una calibración del sistema y un posterior estudio en diferentes muestras de agua (potable y de río).

## II. Teoría<sup>5</sup>

La espectroscopía TLS en líquidos consiste en la irradiación de una muestra con un compuesto de interés en disolución a una longitud de onda en la cual éste absorba. De este modo, las moléculas absorbentes del compuesto son excitadas dando lugar a una subsecuente relajación en la cual ceden calor al entorno de la región de irradiación. El gradiente de temperatura generado en forma local supone una variación en el índice de refracción  $n(\bar{r}, t)$  de la muestra y, consecuentemente, una lente térmica. De este modo, la técnica TLS permite hacer un estudio de la concentración del compuesto en una muestra de interés midiendo variaciones en el desenfoque de un haz de prueba que atraviesa la lente formada. Para representar la relación entre el índice de refracción y la temperatura de un sistema utilizamos la aproximación a primer orden

$$n(\bar{r}, t) = n_0 + \left. \frac{dn}{dT} \right|_{T_m} \delta T(\bar{r}, t) \quad (1)$$

donde  $n$  es el índice de refracción de la muestra durante la excitación,  $n_0$  es el índice de la muestra cuando ésta no es excitada,  $\delta T$  es la variación de temperatura en la muestra y  $T_m$  es la temperatura de la muestra. Utilizando la fórmula del constructor de lentes para una lente fina en un medio con índice  $n_0$ , considerando un medio isótropo y desarrollando  $n(\bar{r}, t)$  a segundo orden alrededor del punto de máxima variación (ubicado en  $r=0$  por conveniencia) se puede obtener el foco  $f(t)$  de la lente generada:

$$\frac{1}{f(t)} = - \left. \frac{dn}{dT} \right|_{T_m} \left. \frac{\partial^2 \delta T(r, t)}{\partial r^2} \right|_{r=0} l \quad (2)$$

donde  $l$  es la penetración del haz de en la muestra. Para registrar las variaciones en el foco de la lente generada se utiliza un láser de prueba que debe incidir en forma colineal con el haz de excitación sobre la muestra. De esta manera, utilizando un filtro, que deje pasar solo el haz de prueba, y un fotodiodo, se detecta el fenómeno. (ver figura 1)

Para calcular  $\delta T$  se puede considerar la lente térmica como un problema de difusión térmica y hacer las siguientes aproximaciones.

- El modo espacial del haz de excitación es el TEM00 (haz gaussiano ideal).
- La muestra excitada se considera infinita en el plano perpendicular a la propagación del haz de excitación por lo que el calor generado difunde de manera radial. (no hay efectos de borde)
- Se supone despreciable la difusión térmica del calor generado en las paredes de la cubeta cuando incide el haz de excitación.
- Se considera una muestra ópticamente delgada o con poca atenuación de luz (muestra de baja absorbancia)
- Toda la energía absorbida se convierte en calor.

Bajo estas condiciones la ecuación de difusión para  $\delta T$  considerando incidencia del haz por el eje  $z$  resulta:

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta T(x, y, t) = D_T \nabla^2 \delta T(x, y, t) + \frac{\alpha}{\rho C_p} E_0(x, y, t) \quad (3)$$

donde  $E_0$  representa la excitación gaussiana,  $\alpha$  es el coeficiente de absorción de la muestra,  $D_T$  es la difusividad térmica de la muestra,  $\rho$  es la densidad y  $C_p$  es el calor específico a presión constante. La solución para un haz de excitación pulsado de energía por pulso  $Q$  resulta:

$$\delta T(x, y, t) = \frac{2YQ\alpha}{\pi\rho C_p} \frac{1}{w^2(1+2\frac{t}{t_c})} \exp\left(\frac{-2(x^2+y^2)}{w^2(1+2\frac{t}{t_c})}\right) \quad (4)$$

donde  $w$  es la cintura del haz de excitación,  $t_c = \frac{w^2}{4D_T}$  es el

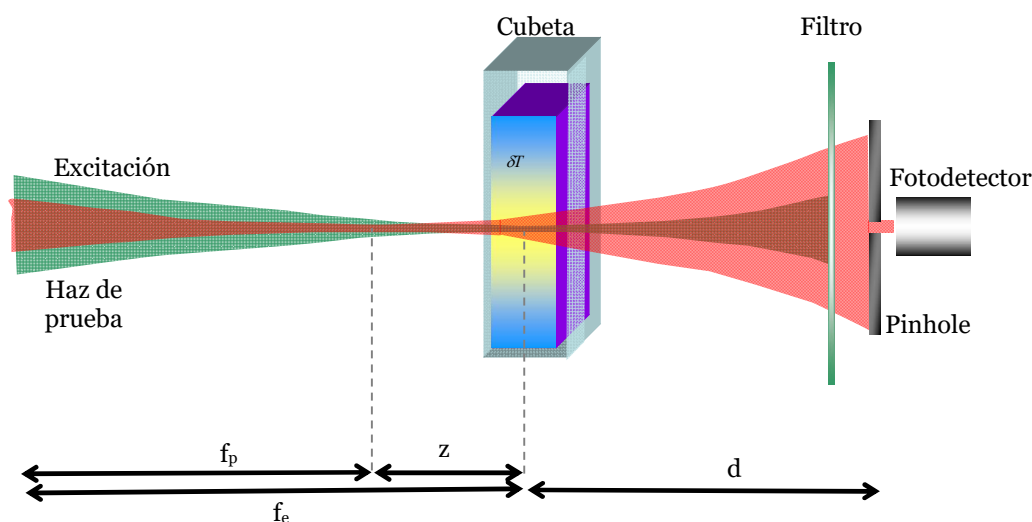


Figura 1: Esquema teórico de funcionamiento de sistema TLS;  $f_p$  es la posición del foco del haz de prueba,  $f_e$  la posición del foco del haz de excitación,  $z$  la distancia entre focos y  $d$  la distancia del centro de la cubeta al fotodetector.

tiempo característico de difusión térmica e  $Y$  es el calor producido.

Se puede demostrar que, para campo lejano ( $d \gg z$ , ver figura 1), la señal sobre un fotodiodo producida por un desenfoco del haz de prueba al pasar por la lente térmica y posteriormente por un pinhole es:

$$S(t) = -\frac{2z}{f(t)} \quad (5)$$

Utilizando las ecuaciones 2, 4 y 5 se puede obtener una expresión para la señal de lente térmica proporcional a  $\alpha$  que contiene la concentración del compuesto absorbente en el medio estudiado:

$$S(t) \propto \frac{dn}{dT} \Big|_{T_m} \frac{Q\alpha l}{w^2 \lambda_p C_p} \quad (6)$$

donde  $\lambda_p$  es la longitud de onda del haz de prueba.

### III. Experimento

La experiencia TLS se llevó a cabo con el montaje de la figura 2. La excitación de la muestra, colocada en la cubeta, se realizó con un láser de colorante pulsado (ancho de pulso  $< 10$  ns, 1 Hz, 700  $\mu$ J) excitado por un láser de Nitrógeno (1 Hz, 7 mJ<sup>17</sup>), ambos construidos en el laboratorio. El colorante utilizado fue cumarina 540 A (*Exciton*, emisión 500- 590 nm) y se sintonizó la longitud de onda de emisión utilizando una red de difracción (1200 líneas/mm) colocada en montaje Littrow dentro de la cavidad (ver fig. 2). El haz de excitación fue enfocado mediante una lente de  $f=10$  cm sobre la cubeta. Como haz de prueba se utilizó un diodo (Thorlabs, 635 nm, 3mW) que incide sobre una lente de  $f=15$ cm, colocada sobre un posicionador micrométrico, y es enfocado a una distancia  $z$  de la cubeta (ver figura 1). Para alinear los haces de prueba y excitación se utilizó un espejo dicróico (fig. 2). Luego de la cubeta se colocó un segundo espejo dicróico para separar ambos haces. El haz de prueba entra a un fotodiodo (tiempos de trepada y caída  $< 1$ ns) luego de pasar por un diafragma (apertura  $< 1$  mm) y otro filtro, que atenúa el haz de excitación remanente. La energía por pulso del haz de excitación fue medida mediante un

detector piroeléctrico (Gentec modelo ED200 - LA). El fotodiodo y el detector piroeléctrico fueron conectados a un osciloscopio (Agilent HP, modelo 54616B) y la señal adquirida fue transmitida a una computadora por medio de una conexión GPIB para su posterior análisis. Las posiciones relativas de los focos de ambos haces fueron reguladas utilizando posicionadores micrométricos en una de las lentes y en la cubeta. Estos permitieron optimizar el sistema enfocando el haz de excitación en el centro de la cubeta y variando la posición del foco del haz de prueba hasta maximizar la señal TLS.

Para caracterizar el sistema TLS diseñado se realizó una curva de calibración. Para ello se realizaron soluciones con diferentes concentraciones de cromo hexavalente - DPC en agua deionizada. Esta conocida reacción, utilizada usualmente en mediciones colorimétricas<sup>4,15,16</sup>, es muy selectiva con el Cr(VI) y permite un incremento en la absorbancia de hasta dos ordenes de magnitud y un corrimiento de su pico a la zona del verde. Con este objetivo se armaron tres soluciones base:

- Solución 9,6 mM de dicromato de potasio (Standard) en agua deionizada (1g Cr(VI)/l)
- Solución 10,3 mM de DPC (Standard) en acetona (Cicarelli).
- Solución 1N de ácido nítrico (Cicarelli)

Es necesario hacer notar que la última solución se requiere debido a que el complejo formado por Cr(VI) – DPC se genera en medio ácido<sup>15,16</sup>. Para la calibración se prepararon distintas muestras en matraces aforados de 10ml manteniendo constante el volumen de solución de DPC (800  $\mu$ l) y el PH (7, 2 ml de ácido nítrico 1N) y variando la concentración de cromo con el agregado de agua deionizada. Cada muestra debe reposar durante 30 minutos para asegurar la reacción Cr(VI)-DPC y ser medida inmediatamente después para evitar su degradación causada por la fotosensibilidad del DPC.

La calibración se realizó sintonizando el láser de colorante a la longitud de onda de máxima absorción de las muestras de Cr(VI)-DPC (542 nm).

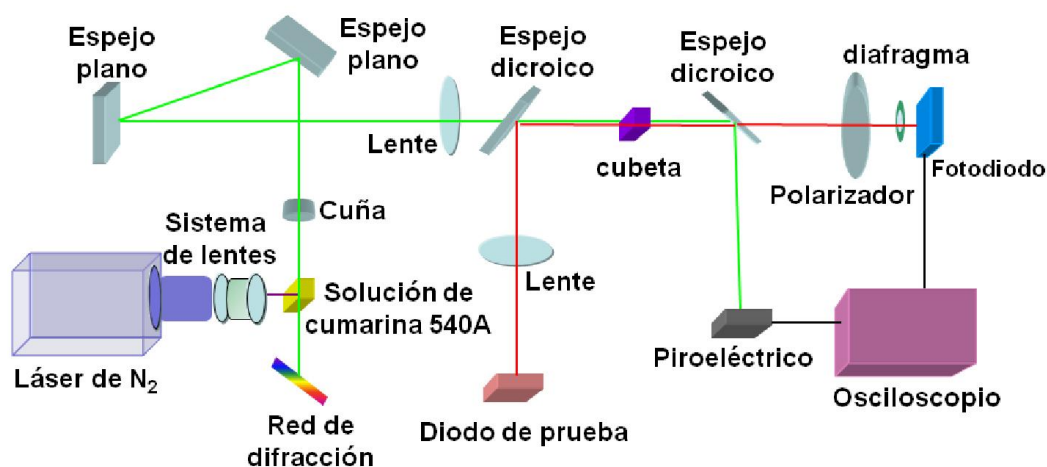


Figura 2: Montaje de experiencia TLS. La muestra líquida a estudiar se coloca en la cubeta.

#### IV. Resultados y Discusión

Utilizando el sistema TLS descrito en las secciones anteriores se realizaron mediciones en distintas soluciones variando la concentración de cromo. En la figura 3 se observa una señal típica obtenida a partir de una muestra con Cr(VI)-DPC. El primer pico que se puede observar en la figura se debe al ruido que produce el láser de nitrógeno que bombea el colorante cuando ocurre la descarga eléctrica que origina la emisión del pulso. La señal TLS se produce cuando el haz de prueba atraviesa la lente térmica formada en la muestra por la excitación y se desenfoca reduciendo la densidad de luz incidente sobre el fotodiodo. Este fenómeno produce una disminución de la señal como se observa en la figura. El leve incremento de la señal hacia el final se debe al fenómeno de deflexión del haz de prueba<sup>5</sup>. Si bien este fenómeno, relacionado con la variación del primer orden en el desarrollo del índice de refracción del medio, es despreciable frente a la señal TLS, es necesario reducirlo al mínimo ya que aporta una señal espuria. Para reducir este valor fue necesario optimizar la alineación y reducir el tamaño de la apertura del diafragma ubicado delante del fotodiodo a valores inferiores a 1mm.

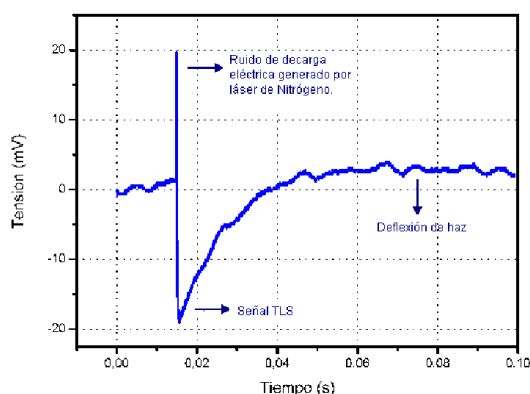


Figura 3: Señal TLS típica.

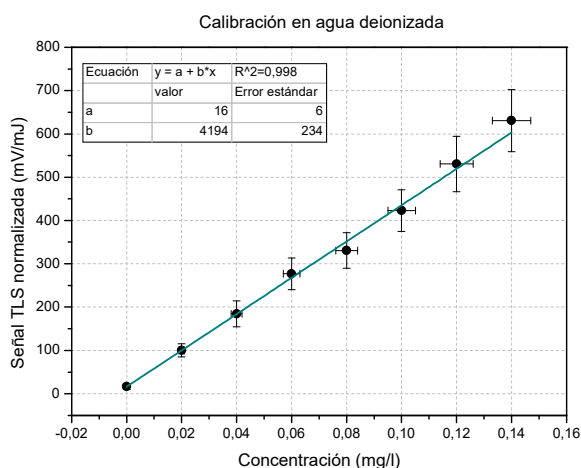


Figura 4: Calibración del sistema TLS para muestras de Cr(VI)-DPC en medio ácido.

Una vez optimizada la alineación del sistema y reducida la señal de deflexión se procedió a hacer una calibración del sistema con las muestras preparadas como

se indicó en la sección anterior. La figura 4 muestra la calibración obtenida resultando un límite de detección de 0.004 mg/l definido como 3 veces la desviación estándar dividido la pendiente de la recta ajustada.

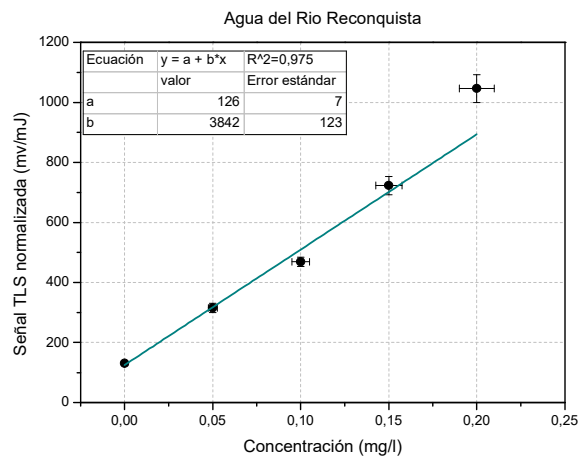


Figura 5: Mediciones TLS realizadas utilizando agua del río Reconquista en lugar de agua deionizada en función de la concentración de cromo agregado. El ajuste de una recta permite una mejor determinación de la ordenada al origen (ausencia de cromo agregado) que permite calcular la concentración de Cr(VI) en el agua del río.

Siendo los resultados obtenidos adecuados para monitoreo, se procedió a hacer pruebas sobre muestras del río Reconquista y de agua de la canilla en CITEDEF. La figura 5 muestra la señal TLS adquirida en función de la concentración de Cr(VI) agregado para muestras similares a las de la calibración en la que el agua deionizada fue reemplazada por agua del río previamente filtrada para eliminar particulado fino en suspensión. En primer lugar, es posible notar un ligero cambio en la sensibilidad del método, representado por la pendiente del ajuste, respecto a la calibración de la figura 4. Esto se debe a la alta dependencia del método TLS respecto a leves variaciones en la alineación haciendo necesario hacer un nuevo ajuste lineal a cada conjunto de datos para cada muestra de agua. En la figura también se puede observar un aumento en la ordenada al origen de la recta respecto al caso de agua deionizada. Este podría deberse a la presencia de Cr(VI) en el río lo cual formaría el complejo con DPC dando lugar a un aumento parejo de la señal en todas las muestras. Es importante comprobar que este incremento no se debe a otras sustancias absorbentes que puedan estar diluidas en el agua. Por este motivo se realizó una medición del agua del río filtrada sin incluir DPC. De este modo se obtuvo la señal proveniente del agua del río en ausencia de la señal de Cr(VI)-DPC. Aquí es importante remarcar que el DPC podría reaccionar formando un complejo con otros metales (Mercurio, hierro, cobre etc) pero la absorbancia de estos complejos es 100 veces menor que en el caso del cromo<sup>18</sup> por lo que se considera que si, en orden de magnitud, las concentraciones de todos los metales pesados presentes son similares, la señal aportada por estos, daría lugar a 1% de error en la determinación de la concentración de cromo. Considerando esto y restando la señal aportada por el fondo, se obtuvo una concentración de  $(0,016 \pm 0,003)$

mg/l de Cr(VI) en el agua del río Reconquista siendo este valor inferior al indicado como seguro por la OMS (0.05 mg/l).

La figura 6 muestra un nuevo conjunto de muestras en las que se reemplazó el agua deionizada por agua de la canilla obtenida en CITEDEF. En este caso la señal de la ordenada al origen (en ausencia de Cr(VI) agregado) es similar al caso del agua deionizada por lo que se puede concluir que la concentración de Cr(VI) en este caso es inferior a la que puede ser detectada por el sistema diseñado en este trabajo.

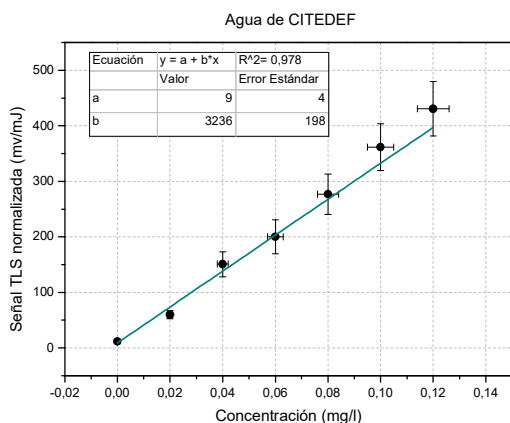


Figura 6: Mediciones TLS realizadas utilizando agua de la canilla en lugar de agua deionizada en función de la concentración de cromo agregado. El ajuste de una recta permite una mejor determinación de la ordenada al origen (ausencia de cromo agregado) que permite calcular la concentración de Cr(VI) en el agua de la canilla.

## V. Conclusiones

En este trabajo se diseñó y caracterizó un sistema TLS en montaje *collinear dual-beam mismatched* en base a un láser pulsado de colorante (cumarina 540A) sintonizado en 540 nm para detección de Cr(VI) en agua. Dado que el Cr(VI) tiene su pico de máxima absorbancia en el UV, para realizar las mediciones se utilizó DPC con el fin de incrementar y correr el pico de absorbancia hacia el visible. La formación de este complejo permite, además, diferenciar el Cr(VI), que es tóxico y cancerígeno, de otros estados de oxidación que no son dañinos.

Se optimizó el sistema TLS moviendo la posición de los focos del haz de excitación y de prueba hasta alcanzar máxima señal. Para esta disposición se realizó una calibración del sistema obteniendo un límite de detección de 0.004 mg/l, adecuado para monitoreo de toxicidad acorde a los valores propuestos por la OMS. Utilizando el sistema propuesto se midieron muestras de agua del río Reconquista y de agua de la canilla obtenida en CITEDEF determinando en ambos casos que la concentración de Cr(VI) es inferior a la considerada tóxica por la OMS. Debido a la gran utilidad de un sistema de detección de

trazas, es de interés que éste sistema permita alta sensibilidad y bajo límite de detección de Cr(VI) pero simultáneamente permita portabilidad y estabilidad. Si bien el montaje TLS propuesto en este trabajo cumple con los requerimientos de sensibilidad, es de interés reducir su tamaño por lo que, el uso de láseres pequeños y de fibras para estabilizar el sistema, es una perspectiva a futuro para mejorar el sistema TLS mostrado.

## VI. Referencias

- 1 - François Baruthio, Biological Trace Element Research, **32**,145-153 (1992)
- 2- World Health Organization, "International Standards For Drinking-Water" (Whqlibdoc.Who.Int/Hq/1958/A91160.Pdf), Ginebra (1958)
- 3- A. Madzgalj, M.L. Baesso, and M. Franko, Eur. Phys. J. Special Topics, **153**, 503–506 (2008)
- 4- David Kim, Joon Om, Universal Journal of Engineering Science, **1**, 1-4, (2013)
- 5- "Photothermal Spectroscopy Methods For Chemical Analysis", Bialkowski S. ed, Wiley–Interscience, New York (1996)
- 6- Mladen Franko, Chieu D. Tran, Rev. Sci. Instrum., **67**, 1-18 (1996)
- 7- Chenming Hut And J. R. Whinnery, Journal Of The Optical Societv Of America **64**, 1424-1432 (1974)
- 8 - Georges J, Spectrochim. Acta A, **69**, 1063–1072 (2008)
- 9- N. G. C. Astrath, M. J. Barboza, A. N. Medina, A. C. Bento, M. L. Baesso, W. F. Silva, C. Jacinto, T. Catunda, J. Appl. Phys. **106**, 073511 (2009)
- 10- M. P. Belancon, L. C. Malacarne1, P. R. B. Pedreira, A. N. Medina, M. L. Baesso, A. M. Farias, M. J. Barbosa, N. G. C. Astrath, J. Shen, Journal Of Physics: Conference Series, **214**, 012016 (2010), 15th International Conference On Photoacoustic And Photothermal Phenomena (ICPPP15)
- 11- Scott L. Nikolaisen, Stephen E. Bialkowski, Anal. Chem., **57**, 758-762 (1985)
- 12 - Mikhail A. Proskurnin, Valerii V. Chernysh, Mikhail Yu. Kononets, Svetlana V. Pakhomova, Vera V. Kuznetsova, Analytical Sciences, **17** Special Issue, 19-22, (2001)
- 13 -M. Franko, Talanta, **54**, 1–13 (2001)
- 14 - M.J. Navas and A.M. Jiménez, Critical Reviews in Analytical Chemistry, **33**, 77–88 (2003)
- 15- Ronald T. Pflaum, Lester C. Howick, J. Am. Chem. Soc., **78**, 4862–4866, (1956)
- 16- Environmental Protection Agency (EPA) method 7196A, <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/7196a.pdf>
- 17 - O. Radulovich, F. A. Manzano, ANALES AFA, **5**, 215-219 (1993).
- 18 -Mateja Šikovec, Mladen Frnako, Federico. G. Cruz, Sidney A. Katz., Analytica Chimica Acta, **330**, 245-250 (1996).