

ESTUDIO DE UN RESONADOR ESFÉRICO APLICADO A ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA

STUDY OF A SPHERICAL RESONATOR APPLIED TO PHOTOACOUSTIC SPECTROSCOPY

A. L. Peuriot¹, G. D. Santiago², V. B. Slezak¹ y M. G. González²

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

e-mail: gsantia@fi.uba.ar

La técnica fotoacústica es un método muy sensible para la detección de trazas gaseosas en el estudio de la contaminación ambiental y otras aplicaciones. Uno de los principales problemas que presenta es el proceso de adsorción-desorción, presente en el caso de moléculas polares como el agua, el amoníaco o el dióxido de nitrógeno, que produce importantes variaciones en las muestras durante su análisis. En determinadas situaciones el problema puede solucionarse realizando mediciones con un flujo de gas constante. Sin embargo, hay casos donde la muestra a ser analizada se encuentra en cantidad reducida y entonces la detección debe hacerse de manera estanca. Cuando el fenómeno es de tipo superficial, los efectos de la adsorción se minimizan con la relación área a volumen del resonador. Este cociente es mínimo para una esfera. Por otro lado, esta forma de celda ha sido muy poco utilizada en esta técnica. En este trabajo se realiza un estudio sobre un resonador esférico, analizando sus modos acústicos y las posibles ubicaciones del micrófono variando su posición radial. Una vez encontrada la posición de máxima señal acústica, se llevó a cabo una calibración de una celda de vidrio con trazas de NO₂. Asimismo se comprobó que la adsorción del vidrio es de tipo física y a partir de un modelo numérico de adsorción se compara el comportamiento de la misma con una celda cilíndrica de igual volumen.

Palabras clave: Detección fotoacústica, resonador esférico, NO₂.

The photoacoustic technique is a very sensitive method for gas traces sensing in studies of environmental contamination and other applications. One of the main problems, which produces important variations on the sample during the analysis, is the absorption-desorption process, characteristic of polar molecules like water, ammonia or nitrogen dioxide. In some situations the problem can be solved by making measurements at a constant gas flow. Nevertheless, there are cases where the quantity of gas to be analyzed is scarce, so the sampling methodology must be used. When the sorption phenomenon occurs on the surface, the disappearance rate lowers with the ratio of the area to the volume of the resonator. This quotient is minimum for a sphere. On the other hand, this cell shape has been seldom used in this technique. In this work we made a study of a spherical resonator, analyzing its acoustic modes and varying the location of the microphone by changing its radial position. Once the best one was found, we carried out a calibration with NO₂ traces. Furthermore, we confirmed that the disappearance of NO₂ in the cell was due to physical adsorption on the glass walls and, based on an analytical model of adsorption, we compared the behavior of the spherical cell with a cylindrical one with the same volume and optical path of the exciting beam.

Keywords: Photoacoustic detection, spherical resonator, NO₂.

I. INTRODUCCIÓN

La técnica fotoacústica (FA) es un método muy sensible para la detección de trazas gaseosas en el estudio de la contaminación ambiental y otras aplicaciones. Los arreglos utilizados presentan un límite de detección que depende de varios factores. Uno de ellos, que puede ser relativamente importante, es el proceso de adsorción-desorción (sorción), presente en el caso de moléculas

polares como el agua, el amoníaco o el dióxido de nitrógeno, que produce importantes variaciones en las muestras durante su análisis. Este fenómeno ha sido estudiado por varios autores.¹⁻⁴ Los mismos han recurrido a la utilización de flujo del gas, evaluando la velocidad óptima para minimizar la adsorción y a la vez los ruidos generados por el movimiento del gas. Sin embargo, existen muchos casos donde la muestra se encuentra en cantidad reducida o el dispositivo no puede trasladarse

para realizar la medición in-situ y, entonces, no puede aplicarse esta solución sino que la medición debe realizarse de forma estanca. Cuando esto sucede es muy ventajoso contar con un modelo que describa el proceso de sorción, de manera de poder extrapolar los resultados de la medición. En nuestro laboratorio hemos utilizado la técnica FA para detectar NO_2 con numerosos sistemas.⁵⁻⁸ Éste es un contaminante de la atmósfera que produce lluvia ácida y problemas respiratorios. Además, al ser una molécula polar, se adsorbe sobre muchos materiales. En un trabajo anterior se desarrolló un modelo de sorción para este gas y el mismo se verificó para celdas de distintas formas y materiales.⁹ Es sabido que los efectos de adsorción superficial se atenúan conforme disminuye la relación área a volumen del resonador; siendo este cociente es mínimo para una esfera. Por otro lado, esta forma de celda ha sido muy poco utilizada en esta técnica.

En este trabajo se realiza un estudio sobre un resonador esférico, analizando sus modos acústicos y la señal captada por el micrófono al variar su posición radial. Este análisis se llevó a cabo para distintas posiciones del haz láser con respecto al centro de la esfera a fin de maximizar la señal acústica. Una vez encontrada la posición óptima, se calibró una celda de vidrio con trazas de NO_2 . Asimismo se comprobó que la adsorción del vidrio es de tipo física y a partir de un modelo simple (de Langmuir) de sorción se comparó el comportamiento de la misma con una celda cilíndrica de igual volumen.

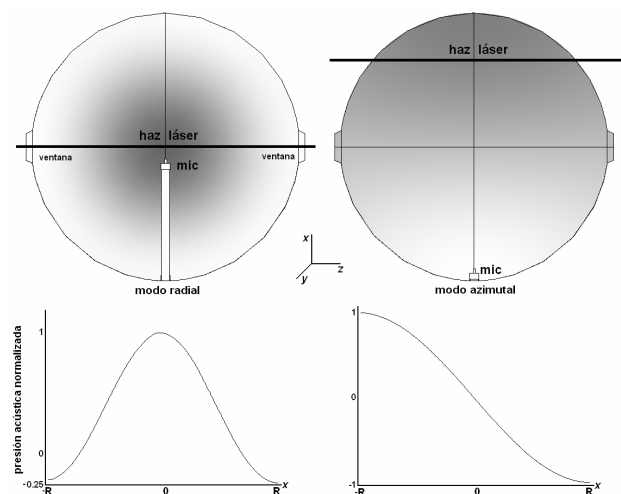


Figura 1. Vista lateral de la celda esférica utilizada, mapa de la presión acústica para dos modos e indicación del camino del haz láser. Izquierda: micrófono a 3.2 mm del centro, 1^{er} modo radial. Derecha: micrófono a 45 mm del centro, 1^{er} modo azimutal. Debajo de cada esquema se muestra la presión acústica sobre el eje del micrófono.

II. RESONADOR ESFÉRICO

En el único trabajo, según la información que poseemos, referente a celdas con esta forma¹⁰, se realizó un estudio de los modos acústicos en función de la posición angular del micrófono pasando el haz por el centro. Con la intención de ampliar este análisis, se diseñó un resonador esférico, enteramente realizado en Pyrex, de 50 mm de radio, con una barra deslizante del mismo material de pequeño diámetro (3 mm) que permite variar la posición radial del micrófono. Asimismo, se adosaron

dos ventanas de vidrio ópticamente plano sobre un diámetro para minimizar los efectos de dispersión de la luz del láser que atraviesa la celda.

Se centró la atención en dos modos acústicos: el primer azimutal y radial. En la figura 1 se puede apreciar una vista lateral de las dos situaciones estudiadas, junto con un mapa de la presión acústica. Ésta fue obtenida por una simulación numérica sin considerar pérdidas y mostró que la presencia de la barra que sostiene al micrófono no distorsiona apreciablemente los modos mencionados. Del esquema izquierdo de la figura puede inferirse: 1) para excitar eficazmente el modo radial, el haz láser debe pasar por el centro de la esfera; 2) es conveniente ubicar el micrófono cerca del centro, ya que es allí donde se encuentra el máximo de presión.

Para confirmar los resultados numéricos se efectuaron mediciones para diferentes posiciones radiales del micrófono. Esto se llevó a cabo a través del siguiente arreglo experimental:

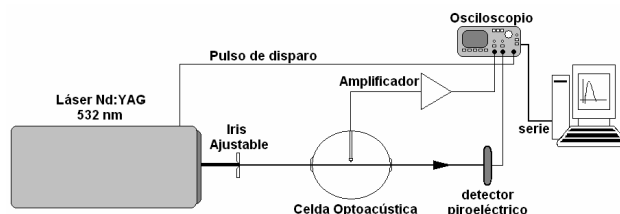


Figura 2. Arreglo experimental.

Como fuente se utilizó un láser de Nd:YAG pulsado con generación de segunda armónica en 532 nm. El haz pasaba por un iris, para delimitar el diámetro del mismo, y luego por la celda que contenía trazas de NO_2 en aire. A la salida de la misma, se ubicó un detector piroeléctrico (Gentec ED-200LA) con la finalidad de normalizar la señal FA respecto de la energía del láser. La señal captada por el micrófono, pasaba por un amplificador de bajo ruido y luego era digitalizada y promediada por un osciloscopio (Tektronix TDS-220). Como valor representativo se utilizó la amplitud máxima del espectro.

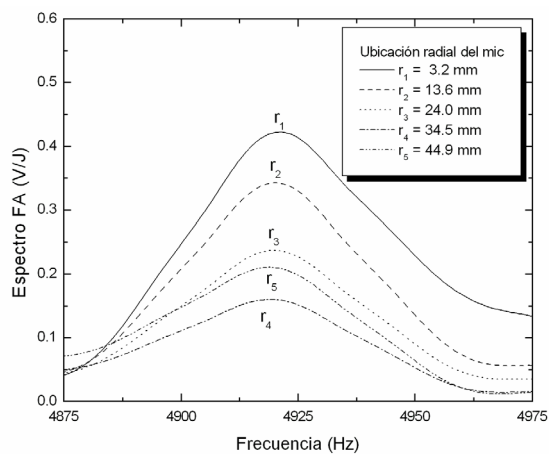


Figura 3. Espectro FA para distintas posiciones radiales del micrófono.

En la figura 3, se puede apreciar la variación de la amplitud para distintas posiciones del micrófono. Este

comportamiento se encuentra en concordancia con la simulación (figura 1, izquierda).

Es necesario agregar que, por practicidad mecánica, se suele colocar el micrófono rasante a la pared, sin embargo la figura 3 muestra que esta costumbre puede ser revisada, ya que la amplitud de la señal FA en el centro es casi 3 veces superior respecto a la obtenida en la zona aledaña a las paredes.

Por otro lado, el primer modo azimutal, de degeneración triple, presenta los máximos de presión en las paredes, pasando por un mínimo en el centro (figura 1, derecha). Por tal motivo, en este modo es conveniente que el láser no pase por el centro. Sin embargo, la señal acústica depende fuertemente del largo del camino atravesado por el haz láser.¹¹ Entonces la separación del mismo respecto del centro debe elegirse de manera de excitar lo mejor posible el modo y a la vez no disminuir demasiado el camino recorrido. Para establecer esto, se realizaron medidas con el mismo arreglo experimental pero con el micrófono en un extremo y haciendo ingresar el láser a diferentes distancias respecto del centro. El mejor caso se obtuvo para una distancia aproximadamente igual a 2/3 del radio de la esfera.

III. MODELO DE SORCIÓN

La celda fue concebida para su posterior utilización en la medición de trazas de NO₂, que, siendo una molécula polar, se adhiere rápidamente a la superficie. Esto se traduce en una pérdida de sustancia en estado gaseoso dando una señal FA menor a la esperada.

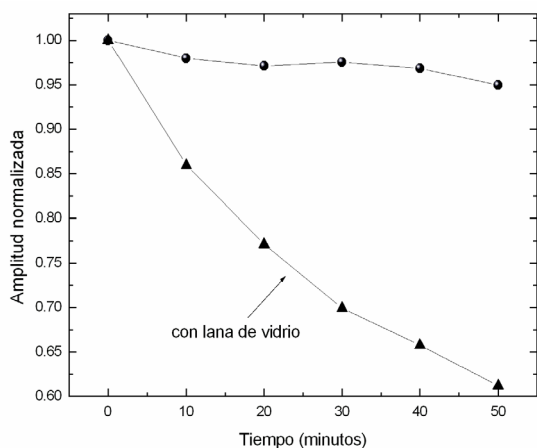


Figura 4. Evolución de la señal FA a lo largo del tiempo. En ambos casos, inicialmente, la celda contenía 0.2 Torr de NO₂.

Cómo primera experiencia, y con el objetivo de verificar si disminución de concentración se debe a adsorción, se realizó una medición utilizando el mismo esquema experimental de la sección anterior pero dentro de la celda se colocó una muestra de lana de vidrio, logrando así aumentar significativamente la cantidad de sitios libres disponibles en el resonador. En la figura 4 se muestran las mediciones realizadas a lo largo del tiempo para el caso con y sin la lana de vidrio, excitando el modo radial y con el micrófono ubicado a 3.2 mm del centro (r_1). La apreciable diferencia entre las pendientes permite

asegurar que el proceso de desaparición de sustancia a lo largo del tiempo es debido a adsorción física sobre el vidrio.

En un trabajo previo⁹, en nuestro laboratorio, se verificó el buen funcionamiento de un modelo analítico para representar la sorción monocapa superficial en celdas de vidrio con presencia de NO₂. Éste supone que los sitios de la superficie son equivalentes y uniformes. La presión normalizada a la inicial p_0 varía a lo largo del tiempo con la siguiente función:

$$p_n(t) = \frac{[1 + (p_n^\infty - 1) \cdot \beta] \cdot \exp(-t/\tau) - \beta \cdot p_n^\infty}{\exp(-t/\tau) - \beta}$$

donde,

$$\beta = \frac{1 + 0.5 \cdot (\gamma + \alpha)}{1 - p_n^\infty}; \quad p_n^\infty = -0.5 \cdot (\gamma - \alpha);$$

$$\tau = \frac{k \cdot T}{\alpha \cdot k_{ads} \cdot p_0}; \quad \alpha = \left[\gamma^2 + 4 \cdot \frac{k_{des} \cdot k \cdot T}{k_{ads} \cdot p_0} \right]^{1/2};$$

$$\gamma = \frac{\rho_{So} \cdot S_c / V_c - p_0 / k \cdot T + k_{des} / k_{ads}}{p_0 / k \cdot T};$$

k es la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta, k_{ads} la tasa de adsorción (m^3/s), ρ_{So} sitios disponibles por unidad de área, S_c y V_c la superficie y volumen del resonador respectivamente, y k_{des} es la tasa de desorción (1/s).

En la figura 5 se muestra una comparación entre la celda aquí estudiada y un resonador cilíndrico de igual volumen y cuyo largo fue restringido de manera tal, que en ambos el haz atraviese el mismo largo. En esta simulación numérica se utilizaron los valores de k_{ads} , ρ_{So} y k_{des} obtenidos en [9].

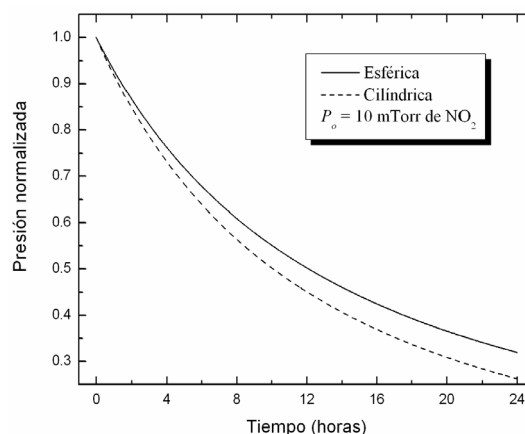


Figura 5. Presión del gas versus tiempo para: $k_{ads} = 5 \cdot 10^{-26} m^3/s$; $\rho_{So} = 7 \cdot 10^{18} m^{-2}$; $k_{des} = 5 \cdot 10^{-7} s^{-1}$.

De la figura anterior se observa una clara diferencia en la tasa de adsorción entre las dos celdas. Asimismo, la presión de estado estacionario es aproximadamente un 30% mayor, confirmando la conveniencia de la elección de una relación superficie a volumen menor.

IV. APLICACIÓN A LA DETECCIÓN DE NO₂

Se realizó la calibración del sistema utilizando mezclas de NO₂ diluido en 700 Torr de aire para concentraciones entre 80 y 700 ppm. En la figura 6, se muestra la recta de calibración con los respectivos límites de detección obtenidos para el caso radial y azimutal. Es necesario agregar que para realizar la misma fue tomada en cuenta la corrección por adsorción extrapolando con el modelo de la sección anterior.

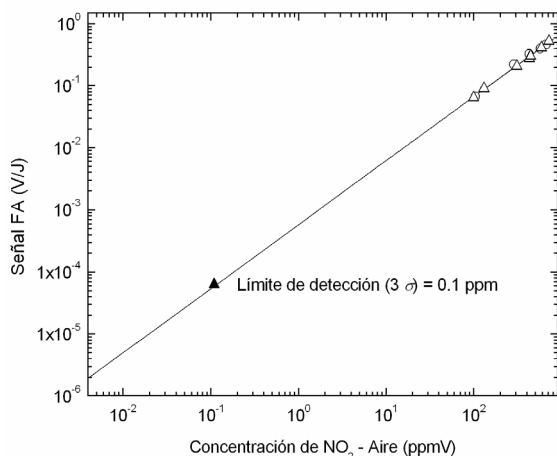


Figura 6. Recta de calibración para el modo azimutal

En el límite de detección, se esperaba conseguir una mejor relación señal a ruido en el modo radial debido al uso de ventanas planas para evitar la dispersión de la luz. Sin embargo, en la experiencia, la señal de fondo provenía del calentamiento del vidrio provocado por la absorción del haz láser. Es por esto que en ambos modos se obtuvo prácticamente el mismo límite.

V. CONCLUSIONES

En el trabajo aquí desarrollado se estudió una celda de forma esférica, centrando la atención en los primeros modos azimutal y radial. Para cada caso, se optimizó la sensibilidad del sistema variando la posición radial del micrófono y el punto de ingreso del haz láser. En el modo azimutal el láser se posicionó a una distancia de aproximadamente 2/3 del radio respecto del centro de la celda y el micrófono fue ubicado en el extremo opuesto. Para el otro modo, el haz pasó por el centro y el sensor se posicionó cerca del mismo, sin interrumpir el camino del láser. El límite de detección del sistema resultó semejante al obtenido con una celda cilíndrica con el mismo volumen.⁷

Por otro lado, se mostró, de manera numérica, la ventaja de utilizar una celda con esta forma en situación de adsorción superficial en régimen estanco, obteniéndose un valor de estado estacionario 30 % mayor con respecto al caso de una celda cilíndrica con el mismo volumen y camino óptico del haz.

Referencias

1. A. Schmohl, A. Miklos, P. Hess: "Effects of adsorption-desorption processes in the response time and accuracy of photoacoustic detection of ammonia", *Appl. Opt.* **40**, 2571 (2001).
2. J. Henningsen, N. Melander: "Sensitive measurement of adsorption dynamics with nonresonant gas phase photoacoustics", *Appl. Opt.* **36**, 7037 (1997).
3. N. Melander, J. Henningsen: "A Photoacoustic study of absorption", Proceedings of the 10th ICPPP, 78-80 (1998).
4. A. Roth, *Vacuum Technology*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 170-182 (1976).
5. V. Slezak, J. Codnia, A. Peuriot and G. Santiago: "Resonant photoacoustic detection of NO₂ traces with a Q-switched green laser", *Rev. Sci. Instrum.* **74**, 516 (2003).
6. G. D. Santiago, A. Peuriot, F. González, V. Slezak y M. G. González: "Blue light-emitting diode-based, enhanced resonant excitation of longitudinal acoustic modes in a closed pipe with application to NO₂", *Rev. Sci. Instrum.* **77**, 023108 (2006).
7. M. Ferreyra, E. Ramoneda, A. Peuriot, G. Santiago, V. Slezak: "Espectroscopía de absorción y optoacústica pulsada de NO₂-N₂ en 532 nm", *Anales AFA* **16**, 62 (2004).
8. V. Slezak, G. Santiago and A. Peuriot: "Photoacoustic detection of NO₂ traces with cw and pulsed green lasers", *Opt. Laser Eng.* **40**, 33 (2003).
9. A. Romero, D. Cartelli, A. Peuriot, V. Slezak y G. Santiago, "Evolución de la adsorción caracterizada por método fotoacústico", *Anales AFA* **17**, 77-80 (2005).
10. A. Karbach, P. Hess: "Laser excitation of acoustic resonances in a spherical resonator", *J. Appl. Phys.* **58**, 3851 (1985).
11. A. Miklós, P. Hess, Z. Bozóki: "Application of acoustic resonators in photoacoustic trace gas analysis and metrology", *Rev. Sci. Instrum.* **72**, 1937 (2001).