

# DETECCIÓN DE TRAZAS DE SO<sub>2</sub> POR MEDIO DE TÉCNICAS FOTOTÉRMICAS

F. A. Manzano, V. D'Accurso y O. Radulovich\*

Centro de Investigaciones en Láseres y Aplicaciones (CEILAP)  
Instituto de Investigaciones Científicas y Técnicas de las Fuerzas Armadas (CITEFA) – CONICET  
Zufriategui 4380 (1603) Villa Martelli, Pcia. de Buenos Aires.

\* CONICET, Rivadavia 1917, Capital Federal.

e-mail: fmanzano@citefa.gov.ar

Se demuestra la utilidad de diversas técnicas fototérmicas para la determinación de concentraciones a nivel de trazas de dióxido de Azufre en mezclas con Nitrógeno. En estas experiencias el haz emitido por un láser pulsado de Nd-YAG cuadruplicado es absorbido por las moléculas de dióxido de Azufre las que son desexcitadas por colisiones con las moléculas de Nitrogeno provocando un cambio local de la temperatura y por ende un cambio local del índice de refracción. En dicha región este cambio afecta la propagación de un haz continuo emitido por un diodo láser provocando su defocalización ó desviando su dirección de propagación.

Las mediciones fueron realizadas utilizando las configuraciones de lente térmica y de deflexión de haz detectando las variaciones de intensidad del haz láser continuo. Se compararon los resultados obtenidos con las distintas configuraciones discutiéndose las posibles fuentes de error y poniendo en evidencia los orígenes de la aparición de señales espurias. Utilizando estas técnicas hemos logrado límites de detección del orden de 50 ppbV promediando las señales por 100 segundos pero estimamos alcanzar niveles de sub-ppbV efectuando pequeños cambios en el sistema construido para mejorar la relación señal a ruido.

In this paper we analyze the performance of different photo-thermal techniques for measuring traces of sulphur dioxide in nitrogen mixtures. The experience is based on the absorption, by the SO<sub>2</sub> molecules, of the fourth-harmonic of Nd:YAG laser and further relaxation into heat through collisions with N<sub>2</sub> molecules. This process raises the local temperature and consequently changes the refraction index, thus deviating a low-power laser beam that serves as a probe. We tested both the photothermal lens and photothermal deflection configurations by measuring the time-varying amplitude of the probe laser. We compare and discuss the benefits and drawbacks of the different techniques as well as the possible sources of errors and unwanted signals. With this setup we have been able to measure a sulphur dioxide concentration as low as 50 ppbV after averaging 100 seconds. However, we estimate sub-ppbV performance can be achieved by making a few changes in the experimental setup in order to improve the signal-to-noise ratio.

## Introducción

Los métodos fototérmicos se presentan como una mejor opción frente a los de absorción para la detección de pequeñas concentraciones de moléculas en muestras sólidas, líquidas y en mezclas gaseosas. Las técnicas asociadas están basadas en la detección del incremento de la temperatura de la muestra producido por la rápida relajación colisional de la energía luminosa absorbida por la especie cuya concentración debe ser medida. La detección de la conversión de energía luminosa en calor puede ser directa como en el caso de las experiencias de fotorefracción (FR) ó indirecta en el caso fotoacústico (FA). La mayor ventaja de estas técnicas no destructivas reside en que las señales fototérmicas son proporcionales a la energía absorbida y se logran altas sensibilidades sin un fondo continuo.

La técnica fotoacústica está basada en que el calentamiento localizado genera una onda de presión que originan ondas acústicas. Dichas ondas excitarán los modos normales de la celda en la que está contenida la muestra que se comporta como un resonador acústico siendo detectadas las ondas acústicas generadas por un micrófono. Con esta técnica se han conseguido muy buenos resultados (límites de detección por debajo de 0,1 ppmV) aunque se requiere de un cuidadoso diseño de las celdas a utilizar para lograr un factor de alta calidad para el resonador acústico. Asimismo se requiere la

utilización de cavidades adicionales para eliminar las inevitables señales acústicas provenientes de las pequeñas absorciones que se producen en las ventanas sobre todo si se trabaja con haces infrarrojos.

En las técnicas de fotorefracción el incremento local de temperatura de la región irradiada genera un gradiente en el índice de refracción cuya evolución puede ser seguida por la medida de la alteración en la propagación de un haz luminoso que incide, sin ser absorbido, en dicha región.

Existen dos configuraciones para las experiencias de FR las cuales se conocen como lente térmica (LT) y fotodeflectión (FD).

En espectroscopía de LT se utiliza una disposición experimental en la que el pulso luminoso que excita la muestra se propaga colinealmente a un haz de prueba continuo de menor sección. El índice de refracción de la región irradiada cambia con una distribución espacial acorde a la distribución espacial de la intensidad del haz de excitación. En dicho caso el cambio da lugar a una lente que modifica el tamaño del haz de prueba. Un fotodetector de sección pequeña adecuadamente ubicado detecta las variaciones de la intensidad del haz de prueba.

En espectroscopía de FD se utilizan dos haces que se propagan formando un cierto ángulo entre ellos. El haz de prueba continuo atraviesa el medio cuyo índice de refracción fue alterado por el pulso de bombeo que actúa

como una lente cilíndrica que defocaliza el haz. Un fotodiodo ubicado en la dirección original de propagación del haz continuo detecta cambios en la intensidad.

En estas dos técnicas se puede utilizar celdas sencillas, que no requieren de un diseño especial pudiendo ser tanto cerradas como abiertas. Asimismo pueden ser aplicadas para la medición en ambientes hostiles de alta temperatura ó en presencia de gases corrosivos al no haber elemento alguno en el interior de la celda sin necesidad de utilizar blindaje acústico. Las espectroscopias de LT y FD son muy fáciles de adaptar para distintos tipos de gases y se pueden utilizar en diversas áreas desde la determinación de contaminantes atmosféricos o emisiones biológicas, en control de los procesos de polimerización a partir de la medición de las emisiones gaseosas hasta en la medición de los valores de difusión térmica para la caracterización de materiales y en seguimiento de procesos analíticos en volúmenes muy reducidos <sup>(1,2)</sup>.

### Experiencia

Se presentan los resultados de las mediciones de concentración basadas en espectroscopia de FR realizadas sobre mezclas controladas de SO<sub>2</sub> y Nitrógeno en una celda cilíndrica (L = 24 cm) con ventanas de cuarzo. La celda se evacua a 10<sup>-6</sup> Torr y luego es llenada con una mezcla de SO<sub>2</sub> de alta pureza (99%) y Nitrógeno controlando las presiones con un medidor capacitivo (Baratrón modelo 627B). Las diferentes concentraciones son preparadas por sucesivas expansiones entre volúmenes medidos con precisión.

Como haz de bombeo se utilizan pulsos láser de 5 nSeg (ATAM) de duración y energías entre 0,5 y 3 mJ en  $\lambda = 266$  nm obtenidos por cuadruplicado de frecuencias de la emisión de un láser de Nd-YAG funcionando a 10 Hz. La energía de los pulsos era medida con un detector piroeléctrico Coherent modelo LMP5.

La radiación UV es fuertemente absorbida por el SO<sub>2</sub> ( $\sigma \sim 2.10^{-19} \text{cm}^2 @ 266 \text{ nm}$ ) provocando una transición electrónica  $X^1A_1 \rightarrow ^1A_2 (^1B_1)$ , niveles que se encuentran por debajo del nivel de disociación de la molécula. En muestras de SO<sub>2</sub> puro la energía absorbida relaja en forma de fluorescencia visible ( $\tau \approx 10^{-6}$  seg) pero en mezclas con cientos de Torr de Nitrógeno la rápida transferencia V - T al estado fundamental por colisiones ( $\tau < 1 \text{ nseg}$ ) inhibe la fluorescencia dando origen a un rápido calentamiento local.

Debido a la posible reactividad química del SO<sub>2</sub>\* se verificó por espectroscopia FT-IR que la destrucción del SO<sub>2</sub>, tanto en muestras puras como con Nitrógeno, es menor que el 5% aun después de ser irradiadas con 10<sup>5</sup> pulsos UV de 10 mJ de energía.

Como haz de prueba se utiliza un diodo láser (DL) continuo (670 nm) que no es absorbido por ninguna de las especies de la mezcla. Las señales fototérmicas se detectan con un fotodiodo montado en configuración diferencial respecto de una tensión de referencia. Las señales son adquiridas y promediadas sobre 100 ó 1000 pulsos, dependiendo de la relación señal a ruido, por un osciloscopio digital Tektronix TDS 540A (OD) y transferidas a una computadora (PC) para su posterior análisis.

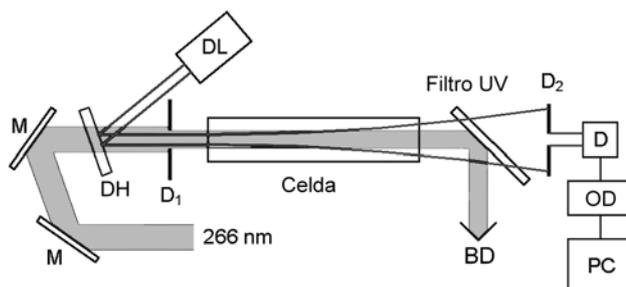


Figura 1. Esquema de la configuración de lente térmica.

En la Fig.1 se muestra el esquema del arreglo experimental utilizado para medir concentraciones por medio de la técnica de LT en el que una lámina de cuarzo (DH) es usada para superponer los haces láser cuyas secciones son definidas por un diafragma (D1,  $\phi = 0,8$  mm). Los espejos M permiten alinear el haz UV de manera de garantizar la superposición de los haces en longitudes mayores a 2 m. A la salida de la celda un filtro interferencial UV permite que sólo el haz visible incida sobre el detector (D).

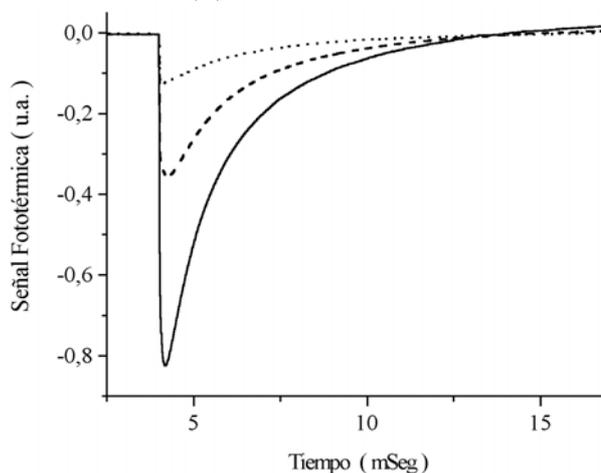


Figura 2. Señales fototérmicas a distintas concentraciones de SO<sub>2</sub>.

En la Fig.2 se muestra el registro de señales fototérmicas típicas obtenidas a distintas concentraciones de SO<sub>2</sub> con el sistema descrito mostrando un rápido decrecimiento de la intensidad limitado por el tiempo de respuesta del detector y un lenta recuperación dada por la dinámica del proceso fototérmico. Se comprobó que las señales son insensibles a variaciones de la posición de la celda. Estas aseveraciones son válidas también para la configuración de FD que será descrita más adelante.

En la Fig.3 se grafica el mínimo de las señales obtenidas en función de la energía del haz UV para una dada concentración de SO<sub>2</sub> encontrándose la esperada dependencia lineal <sup>(3)</sup>.

En esta configuración los haces se superponen sobre varios elementos ópticos que al tener una pequeña absorción en la región ultravioleta generan una señal fototérmica que se adiciona a la señal producida en el gas. Las señales debidas a este efecto son de menor importancia a altas concentraciones (> 20 ppmV) pero son de amplitud comparable ó mayores a la señales del gas a concentraciones inferiores a 1 ppmV.

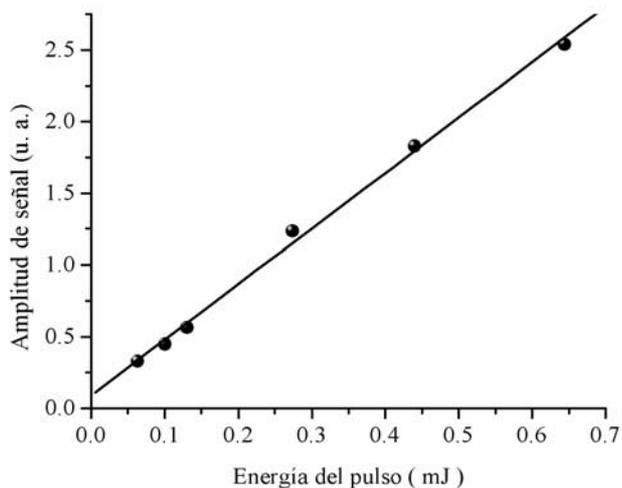


Figura 3. Variación de las señales fototérmicas en función de la energía del pulso de bombeo.

En la Fig. 4 se muestran las señales obtenidas para concentraciones: alta (trazo fino), intermedia (trazo grueso) y baja (trazo gris) donde resulta evidente la deformación de la señal impidiendo la determinación directa de los valores de pequeñas concentraciones.

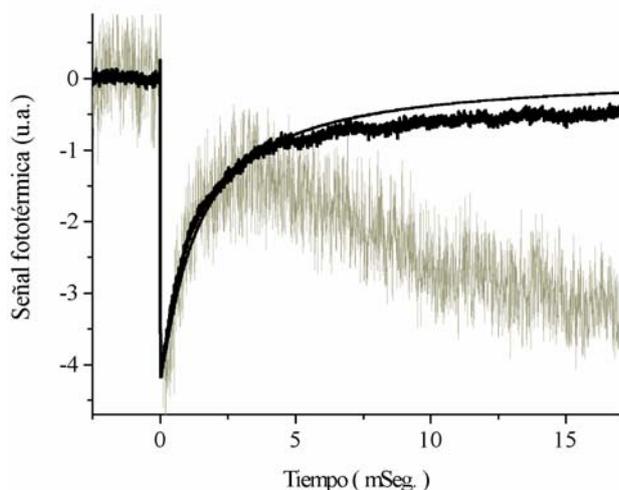


Figura 4. Señales fototérmicas a distintas concentraciones normalizadas a una de ellas.

Las señales espurias son dependientes de la energía del pulso UV lo que posibilitaba la substracción de la contribución de las mismas. Encontramos asimismo que mostraban una alta sensibilidad a la falta de homogeneidad de las ventanas de la celda hecho que conlleva a una pobre precisión de los valores medidos.

Para evitar la aparición de señales espurias adoptamos la configuración de deflexión de haz esquematizada en la Fig. 5 donde los haces UV y visible se propagan formando un cierto ángulo y sólo se superponen en el interior de la celda.

Con esta disposición es inevitable una reducción del volumen en el que se superponen los haces por lo cual las amplitudes de las señales serán inferiores a las obtenidas con la anterior configuración para los mismos valores de concentración y energía de bombeo. Por lo tanto para maximizar la señal se minimizó el ángulo entre los haces

de manera tal que la distancia entre sus centros fuera igual a la suma de sus radios sobre la ventanas de la celda.

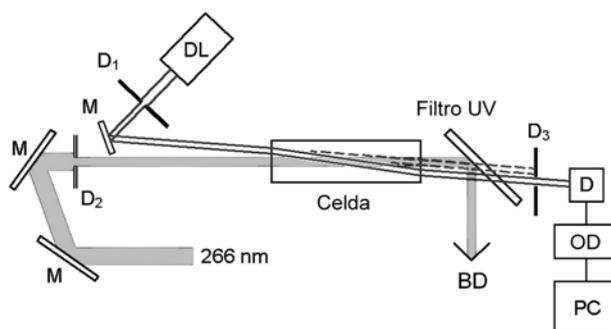


Figura 5. Esquema de la configuración de deflexión de haz.

Para lograr un incremento adicional de la amplitud de la señal se configuró el haz UV con un telescopio invertido que disminuyó su sección obteniéndose así energías de 3 mJ por pulso a la entrada de la celda.

Los diafragmas D1 y D2 definen secciones de haz similares a los de la experiencia anterior.

En la Fig.6 se grafica el valor del mínimo de la señal fototérmica normalizada a la energía UV incidente en función de la concentración de SO<sub>2</sub> para dos ángulos distintos entre los haces.

En trazo punteado se muestra el ajuste para los resultados obtenidos a un dado ángulo entre los haces. En dicha curva es posible notar un apartamiento de la linealidad de los datos debido al arrastre de SO<sub>2</sub> absorbido en las paredes de la línea de vacío y a la desorción de las paredes de la celda que afecta la precisión de la medida a bajas concentraciones.

El primer problema fue mayormente evitado calentando el sistema de carga al evacuar a alto vacío. El segundo realizando las medidas en tiempos menores que la constante de tiempo de la desorción. Al mismo tiempo, para eliminar completamente señales espurias debidas a una pequeña superposición en las ventanas de la celda se realizaron medidas a un ángulo ligeramente mayor.

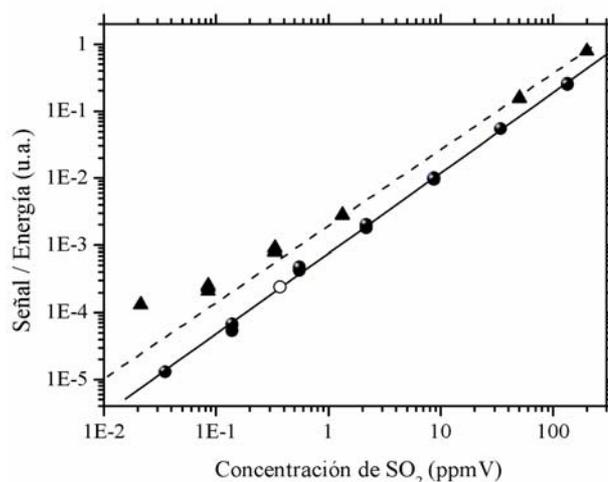


Figura 6. Rectas de calibración para dos ángulos distintos entre haces.

La recta en trazo continuo obtenida a partir del ajuste de datos muestra el esperado comportamiento lineal de las señales con la concentración habiéndose logrado reducir el límite de detección a valores inferiores a 0,1 ppmV.

El dato en círculo abierto corresponde a la señal obtenida 90 minutos después de haber evacuado la celda a alto vacío y su posterior llenado con Nitrógeno puro lo cual pone de manifiesto el fenómeno de desorción.

### **Conclusiones**

Se demostró la factibilidad de utilizar la espectroscopía de deflexión de haz para la detección de trazas de SO<sub>2</sub> utilizando radiación ultravioleta y se desarrolló un sistema experimental compacto con el que se alcanzó un límite de detección de decenas de ppbV.

Se compararon las técnicas de lente térmica y deflexión de haz para minimizar el límite de detección encontrándose que la primer técnica es inadecuada porque es sensible a las pequeñas absorciones de radiación en los componentes ópticos donde se superponen los haces.

Se puso en evidencia la importancia del fenómeno de adsorción (desorción) que dificulta la preparación y altera la precisión de las medidas de concentración por debajo de 500 ppbV. Este fenómeno será estudiado en detalle en próximas experiencias.

### **Referencias**

- 1 - J.Ravi, S.Lekshmi, K.P.R.Nair and T.M.A.Rasheed. Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer **83** (2004) 193-202.
- 2 - K. Abbas Ghaleb and J.Georges. Spectrochimica Acta Part A **60** (2004) 2793-2801.
- 3 - W.B.Jackson, N.M.Amer, A.C.Boccaro and D.Fournier. Applied Optics **20** (1981) 1333-1344.