

SISTEMA FOTOACÚSTICO RESONANTE PARA DETECCIÓN DE METANO EN BASE A UN OSCILADOR PARAMÉTRICO ÓPTICO

RESONANT PHOTOACOUSTIC SYSTEM FOR METHANE DETECTION BASED ON AN OPTICAL PARAMETRIC OSCILLATOR

N.L. Barreiro¹, A.S. Vallespi¹, V.B. Slezak¹, A.L. Peuriot¹, N. Zajarevich¹,
G.D. Santiago²

(1)Centro de Investigaciones en Laseres y Aplicaciones CEILAP (CITEFA-CONICET), Juan Bautista de La Salle 4397, 1603 Villa Martelli, Argentina

(2)Laboratorio Láser, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, Paseo Colón 850, 1063 Bs. As., Argentina
vslezak@citefa.gov.ar

Se estudió la aplicación de la técnica fotoacústica a la detección de metano en mezclas binarias con nitrógeno o aire cromatográfico bajo régimen de flujo y estanco a través de una celda cilíndrica de aluminio, utilizando un Oscilador Paramétrico Óptico (OPO) sintonizado en 3300 nm. Al caracterizar el sistema con el objetivo de realizar mediciones de metano atmosférico se encontró que el oxígeno contenido en la mezcla acumula parte de la energía, que le es entregada por el metano por interacción vibración-vibración, en lugar de cederla en forma de calor al medio. De esta forma la señal fotoacústica disminuye con respecto a la que se obtiene en mezclas con nitrógeno puro. Se estudió la linealidad del sistema en función de la potencia media para una mezcla dada y se realizó la calibración del mismo en nitrógeno y aire cromatográfico. El límite de detección del método se determinó utilizando como norma el triple de la desviación estándar de la amplitud de la señal de fondo, resultante de irradiar muestras de aire puro, dando como resultado 6 ppmV.

Palabras clave: fotoacústico, OPO, metano.

The application of the photoacoustic technique, based on an Optical Parametric Oscillator (OPO) tuned at 3300 nm, for the detection of methane was studied on binary gas mixtures with nitrogen and chromatographic air in flowing and closed samples through a cylindrical aluminum cell. During the characterization of the system in order to perform atmospheric methane measurements, in mixtures with air it was found that the oxygen contained in the sample keeps part of the energy which has been transferred by collisions from methane. Thus the photoacoustic signal becomes lower compared to mixtures with pure nitrogen. Consequently, the calibration must be performed in methane-air mixtures. The linear dependence of the system on the mean power was studied and the calibration for methane-nitrogen and methane-chromatographic air was performed. The detection limit, defined as three times the standard deviation of the background signal coming from pure air samples, turned out to be around 6 ppmV.

Keywords: photoacoustic, OPO, methane.

I. INTRODUCCIÓN

El metano (CH₄) es un hidrocarburo de importancia fundamental en relación a la actividad humana. Su concentración atmosférica es de 1,745 ppmV^[1] siendo el 18% de los gases de efecto invernadero. Si se tiene en cuenta que es 23 veces más efectivo que el dióxido de carbono en la absorción de radiación infrarroja por unidad de masa, se deduce que en las próximas décadas contribuirá significativamente al calentamiento global. Además, existen numerosas fuentes de emisión de metano, entre ellas se encuentran el quemado de gases en refinerías de petróleo, las bacterias en las plantaciones de arroz, los pantanos, el suministro de gas, la minería de carbón, la quema de biomasa, el ganado y los basureros. Las múltiples emisiones dieron lugar a un incremento del 500% en la concentración de metano atmosférico en los últimos 150 años.

Por estos motivos su detección es de importancia crucial siendo la técnica fotoacústica (FA) muy apropiada por su sencillez de implementación, sensibilidad y selectividad. La técnica FA en gases consiste fundamentalmente de los siguientes elementos: una

cavidad acústica resonante con un micrófono (celda), una fuente de luz y un sistema de adquisición y procesamiento de la señal. La cavidad en general puede ser una celda estanca o en flujo, conteniendo una muestra gaseosa de la cual uno o varios de sus componentes son conocidos e inertes (*buffer*). El efecto FA, base de la mencionada técnica, se puede resumir en cuatro pasos:

- Absorción de la luz por parte de la especie absorbente (CH₄ en este caso), la cual permanece excitada en niveles superiores vibro-rotacionales o electrónicos.
- Relajación o desactivación por colisiones de la sustancia absorbente por diversos caminos:
 - Cesión de energía cinética, transición Vibracional-Rotacional a Traslacional (V-T).
 - Cesión de energía entre moléculas cuyos niveles vibracionales coinciden (V-V)
 - Emisiones radiativas (fluorescencia)
 - Procesos fotoquímicos
- Generación de ondas acústicas y térmicas si la cesión de energía cinética es importante.

- Detección de la señal acústica por un micrófono.

En este estudio se excita el modo vibracional ν_3 (3014 cm^{-1}) del CH_4 en mezclas con aire o nitrógeno con un OPO pulsado a alta repetición y modulado a la frecuencia de resonancia de una celda especialmente diseñada [2]. Muchas de las experiencias se realizan en régimen de flujo, lo que presenta ciertas ventajas sobre la medición en régimen estanco, tales como disminución del tiempo de preparación de las mediciones, de los efectos térmicos debidos al calentamiento de la muestra y de adsorción en superficie. Al calibrar el sistema en mezclas donde la proporción de O_2 varía, se encuentra un comportamiento no lineal con respecto a la concentración de CH_4 , lo cual es atribuido a una fuerte interacción del O_2 con el CH_4 . En efecto, el oxígeno excitado presenta tiempos muy largos de relajación vibración-traslación, pudiendo difundir y posteriormente relajarse contra las paredes de la celda, por lo que no contribuye a la generación de ondas acústicas.

II. EXPERIMENTO

La cavidad acústica utilizada en el presente estudio es una celda de aluminio de 140 mm de longitud total y simetría cilíndrica con un resonador de 12 mm de diámetro con ventanas de CaF_2 . Posee en los extremos dos filtros de cuarto de onda de 30 mm de diámetro con el fin de reducir el ruido generado por el calentamiento en las ventanas, dispersión de la luz y por la entrada de los gases en régimen de flujo.

La fuente de excitación es un oscilador paramétrico óptico (M-Squared, Firefly-IR) bombeado por un láser de Nd:YVO_4 *Q-switched*, sintonizable entre 2750 y 4450 nm, con un ancho de línea menor que 10 nm y potencia media 400 mW a 3000 nm, frecuencia de repetición 150 KHz y pulsos de 10 ns. Dado que la frecuencia de repetición es muy alta y las tasas de relajación VT del gas son bajas en comparación, la excitación es virtualmente continua para el gas. Se modula el haz con un obturador mecánico (TTI, C-995) a la frecuencia de resonancia acústica, del orden de 2 KHz, correspondiente al segundo modo longitudinal de la celda generando una onda de presión estacionaria en el interior de la celda. Se elige una longitud de onda de emisión de 3317 nm debido a que corresponde a la máxima absorción del CH_4 en esta región del espectro. Las ondas de presión se captan con un micrófono electrete adosado a las paredes ubicado en el punto medio de la celda. La señal del micrófono se adquiere por detección sincrónica utilizando un amplificador *lock-in* (Stanford Research SR830) con una constante de tiempo de 3 s. La potencia media del haz se mide con una termopila (Gentec, XLP12-1S-H2) colocada a la salida de la celda con el fin de normalizar la señal FA. La carga de los gases a analizar se realiza mediante un sistema de flujo conectando la celda a un mezclador con dos entradas unidas por mangueras de teflón a sendos fluxímetros (Swagelok G1-01M: 0,5-5 L/h). Con ellos se gradúa el caudal de aire (ó N_2) y de la muestra, ésta última proveniente de una mezcla certificada de CH_4 en N_2 (concentración de 330 ppmV, L'Air Liquide). Los caudales son pequeños y el flujo es laminar, evitándose de

ese modo la aparición de turbulencias. El dispositivo experimental se muestra en la figura 1.

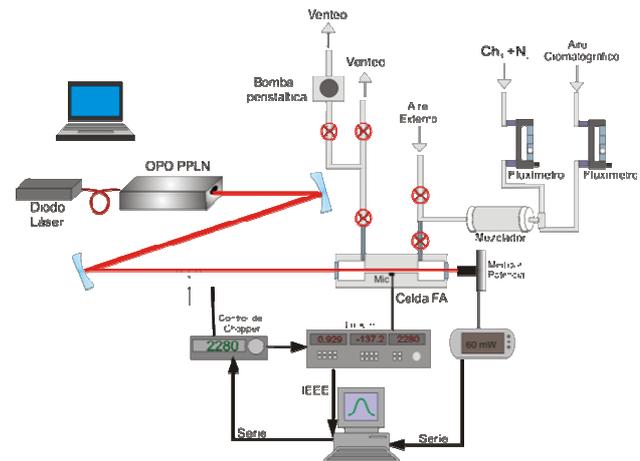


Figura 1: esquema simplificado del dispositivo experimental.

Sabiendo que la señal FA (S), normalizada a la potencia media del OPO, es proporcional a la concentración C del CH_4 de la forma [3]

$$\frac{S}{P_{\text{láser}}} \propto C \cdot \sigma(\lambda) \quad (1)$$

donde $\sigma(\lambda)$ es la sección eficaz de absorción de la especie a analizar en la longitud de onda de excitación λ , se realizan medidas a partir de distintas mezclas de CH_4 en aire o N_2 a presión atmosférica. Para ello se llevan a cabo cargas reguladas mediante los fluxímetros que varían desde 330 ppmV, correspondiente a la mayor concentración de la muestra certificada de CH_4 disponible, hasta 30 ppmV.

La señal de referencia para el *lock-in* es tomada del controlador del modulador mecánico. La señal FA medida S_{FA} , cuya fase es θ_{FA} , está compuesta tanto por la señal del CH_4 , S_M con una fase θ_M , como por el fondo S_F con fase θ_F , el cual resulta de las contribuciones de la señal coherente con el láser producido por dispersión y el calentamiento de las ventanas. Para obtener la señal S_M del CH_4 deseada debe sustraerse el fondo, lo cual implica realizar una resta vectorial entre la señal total y el fondo en la forma:

$$S_M = [S_{FA}^2 + S_F^2 - 2S_{FA}S_F \cos(\theta_{FA} - \theta_F)]^{1/2} \quad (2)$$

La figura 2 muestra una medición típica obtenida durante la calibración. En el gráfico superior se muestra el barrido en frecuencia de la amplitud normalizada y en el inferior un barrido para la fase. Para determinar el fondo se llena la celda sólo con gas *buffer* (aire o N_2) y se miden la amplitud y la fase de la señal. Debido a que ésta es pequeña y fluctuante, se toman sucesivas mediciones y se promedian. Para definir el límite de detección (sensibilidad) del sistema se mide la desviación estándar del fondo y se utiliza el criterio que establece 3 veces la desviación estándar como límite.

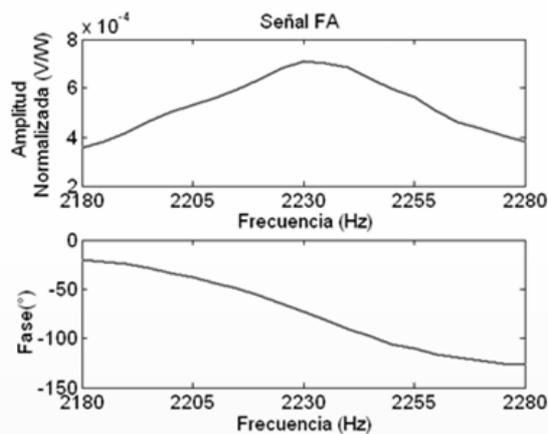


Figura 2: figura superior: barrido en frecuencia de la amplitud normalizada de una señal FA; figura inferior: barrido en frecuencia de la fase correspondiente.

En la figura 3 se muestra la curva de calibración de la concentración de CH_4 (en ppmV) vs la señal FA, luego de sustraer el fondo de la señal, utilizando el N_2 como gas buffer. Allí se comprueba la linealidad del sistema tal como lo predice el modelo simple en la ecuación (1). Sin embargo, cuando se realiza una medición de trazas de CH_4 en aire atmosférico las mediciones no presentan la misma recta de calibración.

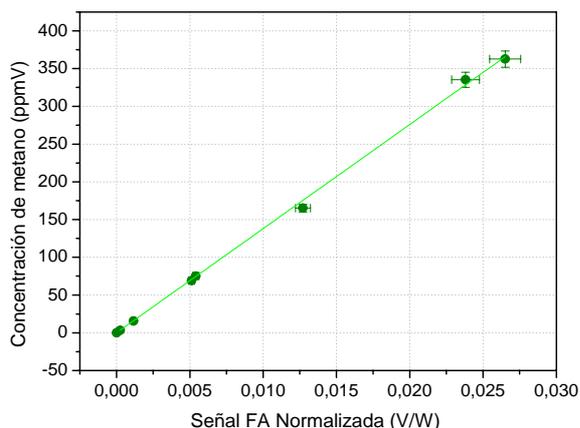


Figura 3: curva de calibración de CH_4 en N_2 .

Lo antedicho motivó que se realizara un estudio utilizando aire cromatográfico, como gas agregado a la muestra del tubo de mezcla certificada, para simular las condiciones atmosféricas.

Utilizándose la metodología antes descrita, tanto en régimen de flujo como en régimen estanco, se obtienen las curvas de calibración de la figura 4 para ambos regímenes, donde se grafica la señal FA vs la concentración de CH_4 (ppmV) luego de sustraer el fondo vectorialmente. Debe notarse que en cada dilución la proporción de O_2 varía. Utilizando el criterio mencionado con anterioridad se determinó para la calibración en aire un límite de detección de 6 ppmV.

III. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

Como se mencionó anteriormente cuando se realiza la calibración del CH_4 en N_2 se obtiene un

comportamiento lineal como predice el modelo simple (ec.1) . En este caso las mezclas se realizan a partir de la mezcla de CH_4 en N_2 , diluyendo a su vez en el *buffer* de N_2 . Como no se introduce ninguna otra especie en la mezcla, las señales FA que se obtienen conservan su proporcionalidad con la concentración, como se espera. En cambio, cuando se realiza la dilución de la muestra certificada con el aire cromatográfico el O_2 interactúa con el CH_4 y luego difunde hacia las paredes de la celda donde se desactiva. La figura 4 muestra 11 puntos numerados (cuadrados) correspondientes a diferentes porcentajes de O_2 y N_2 que resultan de las mezclas realizadas en régimen de flujo. El punto 1 corresponde al caso en el cual sólo hay N_2 presente y corresponde a la máxima señal FA pero, a medida que se va haciendo presente el O_2 , la magnitud de la señal FA va disminuyendo con un comportamiento fuertemente alineal con la concentración de CH_4 . La línea divisoria divide al gráfico en dos zonas: a la derecha una mezcla de N_2 y aire para enfatizar que la cantidad de O_2 es menor al contenido en aire, y a la izquierda la zona de *aire*, donde los niveles de O_2 son los presentes cerca de la superficie terrestre. Los puntos circulares representan las mediciones para régimen estanco.

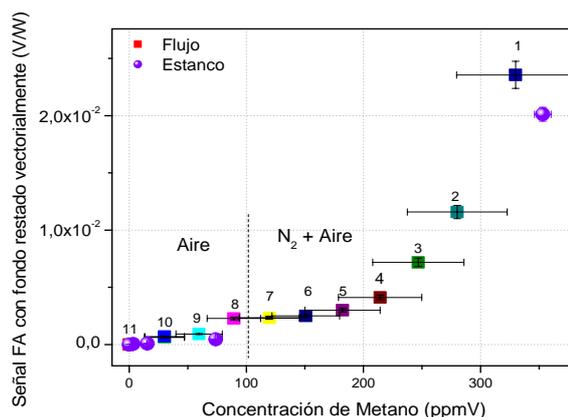


Figura 4: curvas de calibración para régimen de flujo y estanco en aire cromatográfico. 1)100% N_2 ; 2)97% N_2 y 3% O_2 ; 3)95% N_2 y 5% O_2 ; 4)93% N_2 y 7% O_2 ; 5)91% N_2 y 9% O_2 ; 6)90% N_2 y 10% O_2 ; 7)88% N_2 y 12% O_2 ; 8)86% N_2 y 14% O_2 ; 9)84% N_2 y 16% O_2 ; 10)82% N_2 y 18% O_2 ; 11)80% N_2 y 20% O_2 ;

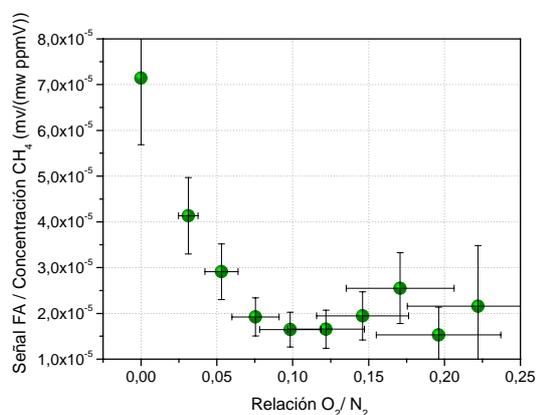


Figura 5: señal FA normalizada a la potencia y la concentración de CH_4 vs la relación O_2/N_2 .

Como se muestra en la ecuación (1), un gráfico de la señal FA normalizada a la potencia del OPO y la concentración debería dar constante sin depender del gas *buffer* utilizado, ya que el modelo supone como hipótesis que la sección eficaz de absorción de las moléculas es constante para la potencia utilizada en este estudio. En la figura 5 se muestra el gráfico de la señal FA normalizada a la potencia y al concentración vs la relación de concentraciones de O₂ y N₂, donde se aprecia que, para aquellas situaciones donde la presencia de O₂ es nula, la molécula de CH₄ transfiere eficientemente su energía a cinética. A medida que la proporción de O₂ se va haciendo importante, parte de la energía es captada por este último, encontrándose que la señal normalizada toma un valor aproximadamente constante, igual al correspondiente al caso en que la concentración de este gas se va aproximando a la del O₂ en aire.

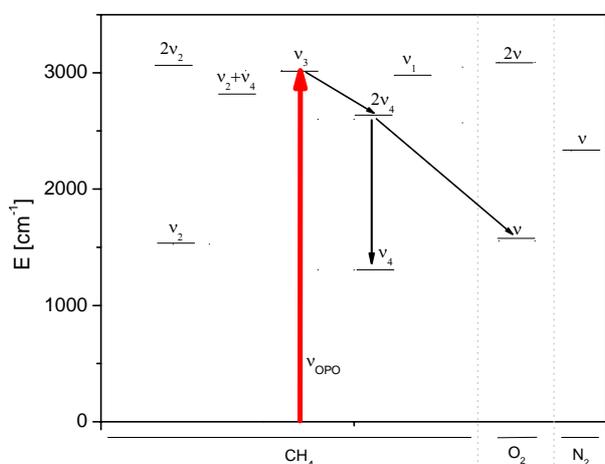


Figura 6: diagrama de intercambios de energía.

Esto se puede explicar mediante los intercambios de energía vibracional-vibracional (V-V) y vibracional-traslacional (V-T) entre el CH₄, el O₂ y el N₂ con la ayuda de la figura 6 y la tabla 1 y será objeto de otro estudio.

En el diagrama de energías del CH₄ y el O₂ se consideran los niveles que tienen saltos de energía Δv cuasi coincidentes. Por esta razón al ocurrir un choque entre estas moléculas, es más probable y rápido que ocurra en resonancia una transferencia de energía V-V que V-T y, al aumentar la presencia de O₂ la señal disminuye debido a la lenta tasa de relajación que se observa en los últimos dos renglones de la tabla 1. Este fenómeno junto con la transferencia V-V entre moléculas de metano, compiten con la transferencia de energía cinética al gas *buffer* (N₂), disminuyendo la señal.

IV. CONCLUSIONES

La señal obtenida a partir de mezclas de metano-nitrógeno muestra linealidad con la concentración. Sin embargo, se ha observado una diferencia notoria entre la señal FA obtenida a partir de mezclas de metano-nitrógeno y metano-aire. Esto es causado por una fuerte interacción entre la molécula de metano excitada vibracionalmente y el oxígeno, que a su vez entrega su energía a traslación muy lentamente, permitiendo enfriamiento contra las paredes. Por lo tanto la calibración del sistema, para uso ambiental, debe ser realizada en aire.

El límite de detección del sistema dió como resultado 6 ppmV.

Tabla 1: principales intercambios CH₄-O₂-N₂ y las tasas correspondientes.

Reacciones V-T y V-V intermoleculares ^{[4][5]}	Tasa (s ⁻¹ atm ⁻¹)
CH ₄ (v ₃)+CH ₄ ↔ CH ₄ (2v ₄) + CH ₄	K _{v_v} =2,13.10 ⁸
CH ₄ (2v ₄)+CH ₄ ↔ CH ₄ (v ₄) + CH ₄ (v ₄)	K _{v_v} = 2,7.10 ⁸
CH ₄ (2v ₄)+ O ₂ ↔ CH ₄ (2v ₄) + O ₂	K _{v_v} =3.10 ⁷
CH ₄ (2v ₄)+ O ₂ ↔ CH ₄ (2v ₄) + O ₂	K _{v_t} =1,3.10 ⁵
CH ₄ (2v ₄)+ N ₂ ↔ CH ₄ (v ₄) + N ₂	K _{v_t} =8.10 ⁴
CH ₄ (2v ₄)+CH ₄ ↔ CH ₄ (v ₄) + CH ₄	K _{v_t} =8.10 ⁵
CH ₄ (v ₄)+ O ₂ ↔ CH ₄ + O ₂ (v)	K _{v_v} =1,3.10 ⁵
CH ₄ (v ₄)+ O ₂ ↔ CH ₄ + O ₂	K _{v_t} =3.10 ⁷
CH ₄ (v ₄)+ N ₂ ↔ CH ₄ + N ₂	K _{v_t} =8.10 ⁴
CH ₄ (v ₄)+CH ₄ ↔ CH ₄ + CH ₄	K _{v_t} =8.10 ⁵
CH ₄ + O ₂ (v) ↔ CH ₄ + O ₂	K _{v_t} =10 ⁶
CH ₄ + O ₂ (v) ↔ CH ₄ (v ₄) + O ₂	K _{v_v} =2.10 ⁷
O ₂ (v) + N ₂ ↔ O ₂ + N ₂	K _{v_t} =40
O ₂ (v) + O ₂ ↔ O ₂ + O ₂	K _{v_t} =63

V. REFERENCIAS

- [1] http://www.grida.no/publications/other/ipcc_tar/?src=/CLIMATE/IPCC_TAR/wg1/134.htm
- [2] A. Peuriot, G. Santiago, V. Slezak. Anales AFA **15**, 90-93 (2003).
- [3] A. Miklós , P. Hess , A. Bozóki, Rev. Sci. Instrum., **72** , 1937-1955 (2001).
- [4] S. Schilt, J.-Ph. Besson y L. Thévenaz: J.Phys. IV France **125**, 7-10 (2005).
- [5] P. Hess , A. H. Kung, C Bradley Moore: J. Chem. Phys, **72**, 5525-5531 (1980)