

DETECCIÓN OPTOACÚSTICA PULSADA DE $\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$ EN N_2

M.L. Azcárate^{1,3}, J. Codnia¹, V. Slezak¹, A. Peuriot¹, G. Santiago²

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

²Laboratorio Láser, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires

³Carrera del Investigador CONICET

Paseo Colón 850 (1063), Ciudad de Buenos Aires, Argentina

lazcarate@citefa.gov.ar

En este trabajo se estudia la aplicación de la técnica optoacústica a la medición de variaciones pequeñas de concentraciones de especies isotópicas poco abundantes. Este método resulta interesante cuando la espectrometría de masas y FTIR se ven limitadas por las interferencias debido a la superposición de picos de masas y de absorción de otras especies, respectivamente. En este contexto se aplica a la detección de pequeñas concentraciones de CDCl_3 en N_2 y en mezclas con CHCl_3 y N_2 utilizando un láser de CO_2 TEA sintonizado en la línea 10P(48). La cavidad acústica consiste en una celda de vidrio cilíndrica con un micrófono de audífono adosado a la pared interior en el centro de la misma, que capta la señal asociada con los primeros modos acústicos longitudinales y radiales. La señal temporal es digitalizada y procesada en una PC. El espectro del CDCl_3/N_2 muestra picos de resonancia que corresponden a los modos longitudinales (002) y (004). La respuesta en frecuencia hasta 6000 Hz, rango en el cual es válida la aproximación de resonador unidimensional, es similar a la calculada con un modelo análogo de línea de transmisión. Se investigan las condiciones de irradiación para no saturar la transición óptica y garantizar linealidad con respecto a la energía del láser. La sensibilidad de este dispositivo para la detección de pequeñas cantidades de CDCl_3 en CHCl_3/N_2 permite medir cantidades menores que las correspondientes a la abundancia natural de CDCl_3 en CHCl_3 (150 ppmV).

In this work the application of the photoacoustic technique to the measurement of small variations of different isotopic species concentrations is studied. This method is interesting when mass spectrometry and FTIR are limited by interference due to overlapping of other species mass and absorption peaks respectively. Thus it is applied to the detection of small concentrations of CDCl_3 in N_2 and in CHCl_3/N_2 using a TEA CO_2 laser tuned at 10P(48). The acoustic cavity consists of a cylindrical glass cell; an ear-aid microphone attached to the inner wall in the center of its length detects the signal associated with the first longitudinal and radial modes. The signal is digitized and processed by a PC. The CDCl_3/N_2 spectrum shows resonance peaks which correspond to the (002) and (004) longitudinal modes. The results from an acoustic - electric transmission line analog model show great similarity with the experimental frequency response up to 6000 Hz, where the unidimensional resonator approximation is valid. The conditions of optical saturation are studied in order to guarantee linear dependence of the photoacoustic signal on laser energy. The sensitivity of this setup allows to measure smaller quantities of CDCl_3 in CHCl_3 than those corresponding to natural abundance (150 ppmV).

I. Introducción

La utilización de compuestos hidrogenados enriquecidos isotópicamente es muy importante en la explotación de la energía nuclear. Uno de los métodos promisorios de separación isotópica que han sido estudiados está basado en la disociación multifotónica infrarroja (DMFIR), en la cual una molécula que posee una banda de absorción coincidente con alguna línea de emisión de un láser pulsado IR de alta energía sufre un proceso fotoquímico que da lugar a productos fácilmente separables. Este método ha sido ampliamente investigado en nuestro laboratorio.^{1,2} El análisis de enriquecimiento de las muestras resultantes de este proceso se realiza normalmente con espectrometría de masas o infrarroja. En la primera técnica surgen dificultades debido a la coincidencia de picos debido a masas de isótopos diferentes (p.ej. $\text{C}^{12}/\text{C}^{13}$ y H/D); en la segunda pueden surgir debido a la superposición de bandas vibro-rotacionales de absorción distintas de ambas especies isotópicas. Es

por este motivo que surge el interés en encontrar un método de análisis alternativo.

La espectroscopía optoacústica (OA) es una herramienta muy sensible para la detección de trazas gaseosas. Es simple de implementar y, basada en la utilización del mismo láser con el que se produce la disociación multifotónica, puede resultar de muy bajo costo. En este trabajo se presentan resultados sobre el análisis de mezclas isotópicas de $\text{CHCl}_3/\text{CDCl}_3$ mediante este método.

El trabajo actual estudia las condiciones óptimas para medir la señal OA para distintas proporciones de CDCl_3 en CHCl_3 a una presión fija de éste último. De esta manera se pretende estudiar la factibilidad de un sistema basado en la técnica OA para determinar la descomposición de CDCl_3 a partir de una mezcla natural.

II. Experimento

Las líneas del láser de CO_2 que son absorbidas con mayor intensidad por la molécula de CDCl_3 son la 10P(48) en $916,6 \text{ cm}^{-1}$ y la 10P(50) en $914,4 \text{ cm}^{-1}$, con

las cuales es excitado el modo ν_4 , *bending* C-D. Allí la absorbancia del CDCl_3 a 10 Torr.cm es 0,12 y 0,227, respectivamente. Al mismo tiempo, con las mismas líneas láser, se excita el modo de combinación $\nu_2+\nu_6$ del CHCl_3 , siendo la absorbancia de 1500 Torr.cm 0,069 para la línea 10P(48) y 0,061 para la 10P(50). Como la abundancia natural del D en H es 150 ppmV se puede deducir fácilmente que una muestra de cloroformo natural presentará una absorbancia en la línea 10P(48) constituida en un 3,8% por CDCl_3 . La determinación de la fracción de CDCl_3 disociada implica la medición de una disminución de esta proporción de señal. Se requiere un gran número de mediciones para cada muestra así como una normalización respecto de la energía láser para minimizar la dispersión de las mediciones de amplitud de la señal OA, ya que ésta proviene de la excitación de ambas especies proporcionalmente a su absorbancia.³

El dispositivo experimental consiste en un láser de CO_2 tipo TEA sintonizable, desarrollado en el laboratorio, y una celda OA de vidrio de geometría cilíndrica simple, largo 150 mm y diámetro 30 mm, con ventanas de CaF_2 y un micrófono (Knowles EK3132) adherido a las paredes en el punto medio del interior de la misma (Figura 1). Esta celda de diseño simple es adecuada para realizar los primeros estudios de factibilidad del método. En base a los resultados que se obtengan podrán realizarse diseños más elaborados con *buffers*, que anulen el ruido proveniente de la absorción de radiación en las ventanas, y menor diámetro del resonador para limpiar la señal de los modos transversales.

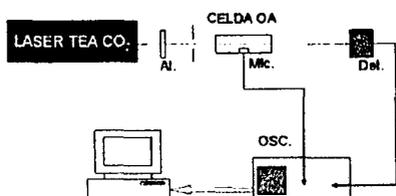


Figura 1. Dispositivo experimental

Un diafragma de diámetro 4 mm a la entrada de la celda selecciona la parte más homogénea del haz. Las mediciones son normalizadas a la energía del pulso, que se mide con un detector piroeléctrico Gentec ED-500. En un estudio anterior, para una mezcla fija, se verificó que la amplitud del pico de resonancia del modo (002) depende linealmente de la energía del láser debajo de 3 mJ⁴; por este motivo, para evitar la saturación de la absorción, se trabajó en este rango de energías láser.

La señal OA es digitalizada a través de un osciloscopio Tektronix TDS540 con una frecuencia de muestreo de 25 kHz en una ventana temporal de 200 ms, condiciones necesarias para registrar correctamente el espectro de Fourier de la señal OA dentro del ancho

de banda del micrófono.⁵ El procesamiento de la señal se realiza mediante una rutina que permite obtener una buena resolución en frecuencia y determinar con gran precisión la altura de los picos de resonancia.⁶ Se realizan series de mediciones de más de 1000 pulsos láser para cada muestra y se registra el promedio de la señal OA y de la energía del pulso láser.

Las muestras de aproximadamente 1 atm de presión consisten en mezclas de distintas proporciones de CDCl_3 (Merck Uvasol, 99.8%) puro o en 150 Torr de CHCl_3 (Merck Uvasol, 99.0%), en un baño de N_2 para conseguir buena eficiencia en la entrega de energía a la onda acústica.

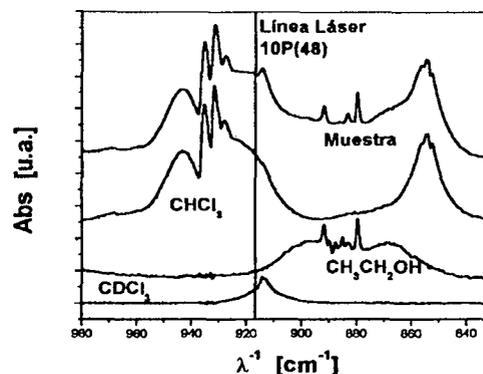


Figura 2. Espectros infrarrojos de la muestra y sus componentes individuales.

En la Figura 2 se muestran los espectros infrarrojos de la muestra total y de cada componente en la región de interés. La composición es: 0,15 Torr de CDCl_3 , 150 Torr de CHCl_3 y menos de 1 Torr de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. La pequeña cantidad de etanol (< 0,8 %) en CHCl_3 se utiliza con el fin de estabilizarlo.

III. Resultados

a- Modelo unidimensional y calibración del CDCl_3 en N_2

Por razones de simetría, debido a la geometría de la celda y a que la irradiación se realiza a lo largo del eje de la misma, suponiendo un haz espacialmente uniforme, los modos acústicos que no presentan nodos en el micrófono son los longitudinales pares y los radiales. Las frecuencias de los mismos pueden calcularse a partir de la expresión:

$$\nu_j = \frac{c}{2} \left[\left(\frac{X_{mn}}{\pi a} \right)^2 + \left(\frac{n_z}{L} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (1)$$

donde a y L son radio y longitud de la celda respectivamente, c la velocidad del sonido y X_{mn} es el n -ésimo cero de la primera derivada de la función de Bessel de orden m ; $j=nmn_z$ es el subíndice para los modos radiales, azimutales y longitudinales, respectivamente. Para la celda OA utilizada y en el caso de proporciones muy bajas de CDCl_3 a 25 °C se obtienen $\nu_{002} = 2340$ Hz y $\nu_{100} = 14280$ Hz; ésta última cae fuera del ancho de banda del micrófono.

La respuesta en frecuencia para los primeros modos acústicos longitudinales puede calcularse aplicando un modelo de resonador acústico unidimensional, mientras la frecuencia del modo acústico sea menor que la frecuencia transversal más baja (v_{corre}). Este valor corresponde al primer modo azimutal definido por la expresión:

$$v_{corre} = 1,84 * c / (2\pi a) \quad (2)$$

y en nuestro caso es de 6860 Hz.

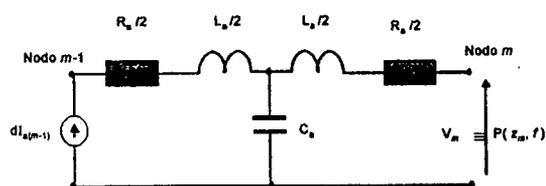


Figura 3. Circuito tipo "T" que simula una pequeña sección del resonador acústico

Un método apropiado para describirlo está basado en la analogía de las ecuaciones acústicas unidimensionales y las ecuaciones electromagnéticas de una guía de onda, como un cable coaxial.^{7,8} El cable (o resonador) se divide en secciones (o pequeñas celdas) como se muestra en la Figura 3 y se resuelven las ecuaciones para la corriente y tensión (o caudal y presión) en cada nodo. El análogo de la tensión es la presión y de la corriente eléctrica, el caudal. La capacidad (C) e inductancia (L) por unidad de longitud del cable son reemplazadas por expresiones que dependen de las dimensiones de las celdas en las que se divide el resonador, de la densidad del gas y la velocidad del sonido. El calentamiento debido a la excitación luminosa se representa como fuentes de corriente distribuidas a lo largo de la línea, en forma uniforme en el caso de baja absorción (dI).

Los resultados que se obtienen para la respuesta en frecuencia aplicando el modelo en base a 401 particiones de la celda OA y a temperatura de 25°C se muestran en la Figura 4, donde se observa una muy buena coincidencia entre teoría y experimento. El calentamiento de las ventanas es un parámetro del modelo y se representa como una fuente de corriente en los extremos.

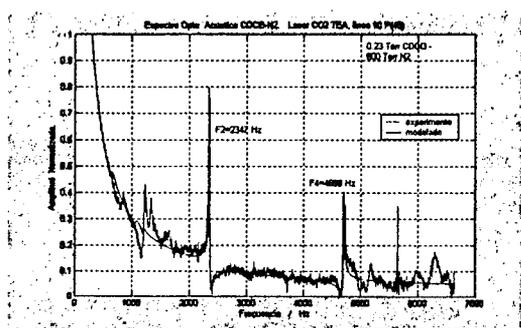


Figura 4. Comparación experimento-modelo "análogo eléctrico".

Se realizó la calibración del sistema para mezclas $CDCl_3/N_2$ utilizando la amplitud del pico de resonancia correspondiente al modo (002) y una energía de láser de ~1 mJ. El resultado se muestra en la Figura 5 donde se puede observar muy buena linealidad de la dependencia de la señal OA con la concentración.

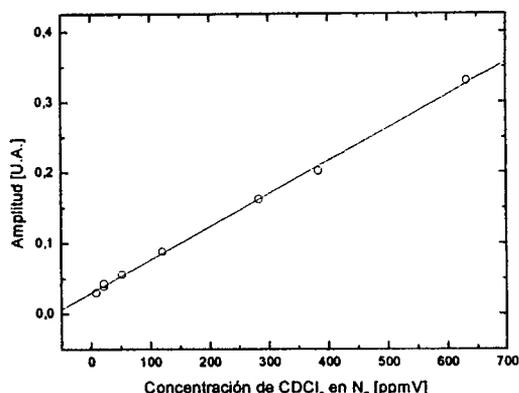


Figura 5. Calibración de la señal OA (presión total = 600 Torr)

b- Calibración de la señal OA de mezclas de $CDCl_3/CHCl_3/N_2$

Un espectro completo típico de una señal obtenida a partir de una mezcla de los tres componentes se muestra en la Figura 6. Se puede observar un corrimiento hacia las bajas frecuencias de los modos longitudinales con respecto al espectro de la Figura 4, debido al cambio en la velocidad del sonido por la considerable fracción de $CHCl_3$ y, al mismo tiempo, la aparición importante de los primeros modos radiales.

En efecto, a 25°C y presiones parciales de N_2 de 453 Torr y de $CHCl_3$ de 147 Torr algunas de las frecuencias que se calculan son:

$$\begin{aligned} v_{002} &= 1754 \text{ Hz}; \\ v_{100} &= 9172 \text{ Hz}; \quad v_{101} = 9214 \text{ Hz}; \quad v_{102} = 9338 \text{ Hz} \\ v_{010} &= 4407 \text{ Hz}; \quad v_{011} = 4494 \text{ Hz}; \quad v_{020} = 7311 \text{ Hz} \end{aligned}$$

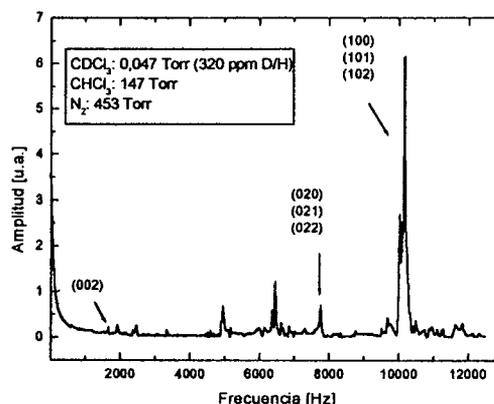


Figura 6. Espectro de la señal OA. Promedio sobre 1000 pulsos.

Como se observa en la Figura 6 el espectro OA es muy complejo notándose la presencia de varios modos, tanto radiales, azimutales como longitudinales y combinaciones de los mismos. La mayor parte de la energía absorbida se concentra en los modos radiales, alrededor de 10 KHz, en una complicada estructura dada por la combinación con los longitudinales. Esta estructura no es estable pulso a pulso debido, probablemente, a la inhomogénea distribución espacial transversal del modo del láser y a la simplicidad de diseño de la celda. En vista de esto se procedió a calibrar la señal OA en función de la presión parcial del CDCl_3 usando dos métodos distintos:

1. Midiendo la amplitud de la resonancia del modo (002) en 1700 Hz, el cual aparece sin interferencias.
2. Midiendo la potencia espectral total, la cual es proporcional a la energía total absorbida.

Dichas calibraciones se realizaron para distintas concentraciones de CDCl_3 en CHCl_3 desde la abundancia natural (150 ppmV) hasta 2000 ppmV en N_2 a una presión total de 600 Torr (Fig.7).

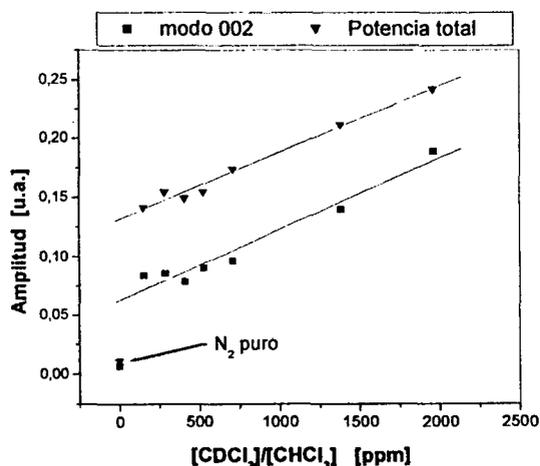


Figura 7. Calibración de señal OA del CDCl_3 en 145 Torr de CHCl_3 (presión total=600 Torr). Debido a las diferencias de unidades entre ambas series, los datos se adimensionalizaron para su mejor visualización.

El teorema de Parseval, afirma que, dada una función $f(t)$ y su transformada de Fourier $F(\omega)$, existe la igualdad:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |f(t)|^2 dt = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} |F(\omega)|^2 d\omega \quad (3)$$

Basado en este hecho, se utilizó la desviación standard de las series temporales como estimador de la energía total absorbida. La Figura 7 muestra el resultado de ambas calibraciones. El coeficiente de correlación lineal obtenido fue 0,95 y 0,98, para los métodos 1 y 2, respectivamente.

Se concluye que el método de medición de señal OA logra simplificarse registrando directamente el

valor cuadrático medio de la señal temporal. En la Figura 7 se muestra también el resultado de la medición de la señal de fondo de N_2 puro, la cual es mucho menor que la del CHCl_3 natural.

IV. Conclusiones

La aparición de picos de resonancia espúreos en el espectro OA, obtenido a partir de la excitación de CDCl_3 y CHCl_3 en N_2 con un láser de CO_2 TEA, produce inestabilidad en las medidas basadas en el pico de resonancia (002). Como consecuencia de ello, no resulta posible la detección de variaciones de concentración para relaciones de $D/H < 700$ ppmV. Se consigue una notable mejora calibrando el sistema con la potencia total del espectro o, lo que es lo mismo, con la desviación standard de las series temporales de la señal OA.

Este procedimiento además de ser de muy simple implementación, ya que solamente requiere un osciloscopio digital, insume menor tiempo de procesamiento. Las mediciones se simplifican considerablemente facilitándose la repetición de las mismas a fin de reducir el error relativo a niveles inferiores al 1%. Los resultados obtenidos muestran que la utilización de este procedimiento con una celda con buffers y menor diámetro del resonador permitirá medir variaciones de concentración menores que 50 ppmV de D/H a partir de la abundancia natural.

Referencias

- 1 - a) M. L. Azcárate, E. J. Quel, B. Toselli, J. C. Ferrero, E. H. Staricco. J. Phys. Chem. 92, 403 (1988). b) M. L. Azcárate, E. J. Quel. Appl. Phys. B 47, 239-242 (1988). c) M. L. Azcárate, E. J. Quel. Appl. Phys. B 47, 223-228 (1988). d) M. L. Azcárate, E. J. Quel. J. Phys. Chem. 93, 697-702 (1989). e) M. L. Azcárate, E. J. Quel, B. Toselli, J. C. Ferrero, E. H. Staricco. "Laser and Quantum Optics" ed. Narducci, Quel, Tredicce. World Scientific, 336-378 (1990).
- 2 - M. L. Azcárate, M. Alonso, R. D'Angelo, E. Quel, Conference on Laser Chemistry. ICTP. Trieste, Italia (1990).
- 3 - A. Miklós, P. Hess, Z. Bozóki, Rev.Sci.Instrum., 72, 1937-1955 (2001).
- 4 - M. L. Azcárate, J. Codnia, V. Slezak, A. Peuriot, G. Santiago, XIII Congreso Argentino de Físico-química y Química Inorgánica, Bahía Blanca, Pcia. Buenos Aires, 7-10 April 2003.
- 5 - V. Slezak, Applied Physics B 73 751-755 (2001).
- 6 - V. Slezak, Rev. Sci. Instrum. 74, 642-644 (2003).
- 7 - S. Bernegger, M.W. Sigrist, Infrared Phys., 30, 375-429 (1990).
- 8 - A. Peuriot, G. Santiago, V. Slezak, enviado para su publicación a este mismo número de Anales de la AFA.