

# DETECCIÓN DE NO<sub>2</sub> POR EFECTO OPTOACÚSTICO

V. Slezak

Centro de Investigaciones en Láseres y Aplicaciones, CEILAP (CITEFA-CONICET)  
Zufriategui 4380, (1603) Villa Martelli, Argentina  
[vslezak@citefa.gov.ar](mailto:vslezak@citefa.gov.ar)

Utilizando resultados obtenidos anteriormente en este laboratorio se diseñó y construyó una celda cilíndrica para detectar trazas de NO<sub>2</sub> en N<sub>2</sub> a partir de las señales optoacústicas producidas por irradiación con un láser visible pulsado. Para esta experiencia se incorporaron dos micrófonos electretes diferentes adosándolos a las paredes en el punto medio de la celda para comparar su comportamiento a partir del espectro de Fourier de las señales promediadas. Como se preveía por cálculo, se detectaron frecuencias correspondientes a modos radiales, siendo mucho más débiles las longitudinales. Se optimizó la adquisición de señales con respecto a vibraciones mecánicas, ruido acústico del ambiente, ruido electromagnético y absorción en las ventanas para estudiar la sensibilidad del método, variando la relación NO<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> a presión de N<sub>2</sub> fija, y deducir el límite de detección del sistema.

Based on previous results at our lab, a cylindrical cell was built for the NO<sub>2</sub> traces detection in N<sub>2</sub> from the optoacoustic signal produced by irradiation with a pulsed visible laser. Two different electret microphones were attached to the inner walls in the midpoint, in order to compare their performance analysing the Fourier spectrum of the averaged signals. As the calculation predicts, the frequencies that were detected correspond to the radial modes; the intensity of the longitudinal modes was weaker. The signal acquisition was optimised with respect to mechanical vibrations, outside noise and electromagnetic noise with the scope of studying the sensitivity of the method, upon varying the ratio NO<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> at a fixed N<sub>2</sub> pressure. With this system, the detection limit for NO<sub>2</sub> measurements was measured.

## Introducción

Los procesos de formación y destrucción de ozono en la tropósfera están estrechamente ligados a la presencia de NO<sub>2</sub> a través de su fotodisociación por radiación UV, que conduce a la formación de O(<sup>3</sup>P). Además el NO<sub>2</sub>, responsable de la lluvia ácida, provoca dificultades respiratorias en el ser humano aún en niveles de algunas ppm. Es por esto que es importante su monitoreo, principalmente en áreas urbanas.

Como el NO<sub>2</sub> absorbe en todo el espectro visible, las técnicas ópticas resultan de gran interés para la detección de este gas. En particular, como los procesos de relajación de energía vibrorrotacional del NO<sub>2</sub> por colisiones con gases buffer son muy eficientes, la excitación provocada por un láser da lugar a un calentamiento de la muestra que origina ondas acústicas. Es por eso que resulta adecuada la detección optoacústica (OA) del NO<sub>2</sub> en mezclas. Algunos resultados sobre este método se han obtenido previamente con un láser de CO<sup>(1)</sup>, pero el sistema presenta complicaciones: el diseño de la cámara debe evitar el ruido que proviene del calentamiento de las ventanas y además la detección debe ser diferencial (dos celdas) debido a la absorción de radiación por parte del vapor de agua.

El objetivo de este trabajo es la detección OA pulsada de NO<sub>2</sub> en mezclas con Nitrógeno a presión atmosférica, con un sistema significativamente más simple que el arriba citado. El experimento está basado en el uso de un láser de colorante pulsado que emite en la región de 440 nm, donde la absorción de radiación por parte del NO<sub>2</sub> es máxima y no hay fotodisociación. La señal OA proveniente de una celda, especialmente diseñada en base a resultados anteriores<sup>(2)</sup> para funcionar en modo resonante en las frecuencias

radiales, es analizada en el dominio de las frecuencias. Mediante una cámara especial para aislación acústica se obtiene una mejor relación señal/ruido. Se analiza la sensibilidad del sistema para detección de bajas concentraciones de NO<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>, comparando el comportamiento de dos micrófonos electretes de distintas características.

## Parte experimental

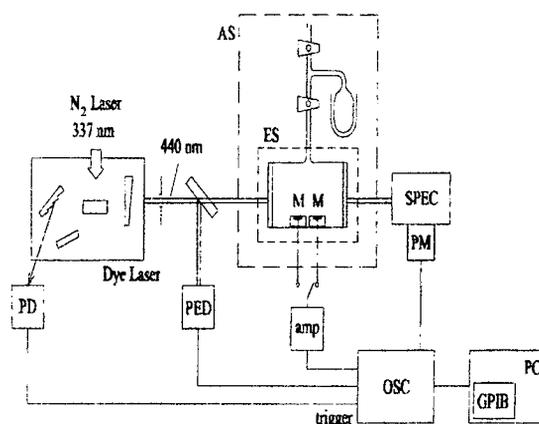


Figura 1. Dispositivo experimental. M: micrófono; AS: aislación acústica; ES: aislación eléctrica; PED: detector piroeléctrico; PD: fotodiodo.

El dispositivo experimental (Fig. 1) consiste en una celda de vidrio de diámetro interior 75 mm y longitud 104 mm conectada a un dedo frío de mucho menor volumen (1:24), cuya finalidad es, por un lado, la purificación del gas NO<sub>2</sub> y, por otro, permitir la elaboración por expansión de mezclas de NO<sub>2</sub> en N<sub>2</sub> con concentraciones de partes por millón o menores.

Para ello se evacua la celda hasta  $10^{-6}$  Torr y se controlan las pérdidas y el desgase para optimizar la estanqueidad y asegurar la ausencia de sustancias extrañas, que puedan influir en forma incontrolada sobre las mediciones comparativas de la señal OA entre distintas concentraciones. Las mezclas de menor concentración (<200 ppm) se dejan estabilizar durante la noche para asegurar la homogeneidad de las mismas.

En el centro de la celda y adheridos a las paredes se encuentran dos micrófonos electretes: uno de audífono (*K*, marca Knowles) y otro comercial de bajo costo (*B*) de geometría muy distinta, para su comparación. Las dimensiones de la celda fueron calculadas para que se establezcan resonancias correspondientes a los primeros modos radiales en el rango de respuesta de los micrófonos (hasta ~10 kHz). Para un resonador cilíndrico ideal de radio *a* y longitud *L* las frecuencias de resonancia se derivan de la expresión:<sup>(3)</sup>

$$\frac{\omega_j}{2\pi} = v_{mm} = \frac{s}{2} \left[ \left( \frac{X_{mj}}{\pi a} \right)^2 + \left( \frac{n_j}{L} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (1)$$

y las autofunciones de la solución de la ecuación de onda para la presión acústica son:

$$p_j(r) = J_m(k_r r) \cos(k_z z) \sin(m\phi) \quad (2)$$

donde  $J_m$  son las funciones de Bessel de orden *m*,  $k_r = X_{mj}/a$ ,  $k_z = n_j/L$  y  $X_{mj}$  es el *n*-ésimo cero de la primera derivada de  $J_m$ ,  $j = nm n_j$ , es el subíndice para los modos radiales, azimutales y longitudinales respectivamente.

La fuente de excitación es un láser de colorante (Cumarina 440) bombeado por láser de Nitrógeno, sintonizable con ancho de línea menor que 0,1 nm, y una energía de alrededor de 100 μJ en 439,5 nm, longitud de onda de irradiación utilizada a lo largo de toda la experiencia. El diámetro del haz es de 3 mm a la entrada de la celda.

El sistema de adquisición de datos consiste en un amplificador de audio (x50), un osciloscopio Tektronix TDS540 con conexión a PC a través de una interfaz GPIB IEEE-488. La señal es adquirida a una frecuencia de muestreo de 25 kHz, sobre 5000 muestras y promediada sobre 2000 pulsos para las concentraciones más bajas. El procesamiento se realiza mediante la transformada rápida de Fourier (FFT) de la señal temporal con una rutina que permite obtener mejor resolución en frecuencia que la que se obtendría por aplicación directa de la FFT.<sup>(4)</sup>

Para bajar el nivel de ruido y así poder detectar señales OA a partir de presiones muy bajas, es necesario aislar acústicamente la celda del ruido ambiente. Para ello se construyó una cámara de aislamiento acústica en base a paneles de tres capas, integrados por 6 cm de lana de vidrio entre dos placas de poliuretano expandido de alta densidad de 1 cm de espesor. El resultado que se obtiene es una reducción en el ruido de fondo del espectro de potencia de la señal OA, al irradiar 712 torr de N<sub>2</sub> puro, de 10 dB en

5570 Hz para *K* y de 20 dB en 10460 Hz para *B*. En la Fig.2 se puede observar la mejora obtenida para *K* (a con aislación, b sin aislación) al mismo tiempo que el nivel de ruido del sistema al estar el láser apagado y eliminando todo el ruido acústico del ambiente de trabajo (c/10). Esto último, que es el ruido blanco de la electrónica asociada, representa el mínimo nivel de ruido de fondo que se puede obtener en las condiciones actuales del experimento.

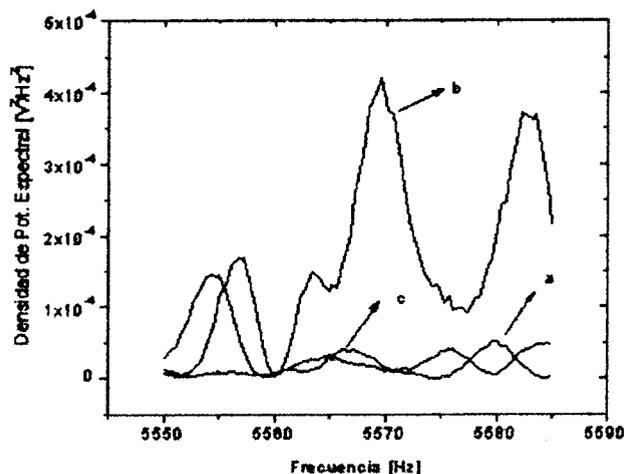


Figura 2. Espectro del ruido de fondo para *K*.

## Resultados

Irradiando a lo largo del eje de la celda, aislando la celda OA eléctrica y acústicamente y para un valor de energía media de 106 μJ se obtienen a partir de una mezcla de 1 Torr de NO<sub>2</sub> y 710 Torr de N<sub>2</sub>, promediando 500 pulsos, los espectros de potencia de Fig.3.

Si el haz atraviesa la celda por el eje, por razones de simetría, se excitan modos correspondientes a  $m=0$ . De (1) se deduce que las frecuencias de resonancia de una cavidad rígida cilíndrica de los modos radiales encontrados,  $v_{100}$  (5695 Hz) y  $v_{200}$  (10427 Hz), corresponden a  $a=36,8$  mm, donde *a*, determinado así a partir de las frecuencias encontradas, es aproximadamente la medida realizada con calibre del radio medio interior del tubo utilizado para fabricación de la celda OA. Los picos de resonancia adyacentes (~5573 Hz y 10364 Hz) corresponden por cálculo a un radio de 37,6 mm. La similitud entre las dimensiones que se determinan en ambos casos sugiere que las imperfecciones de la geometría debido a irregularidades de la celda o montaje de los micrófonos afectan críticamente la formación de la onda de presión estacionaria. El pico de mayor intensidad corresponde para ambos micrófonos al modo  $v_{200}$ , aunque cabe notar que *B* presenta menor sensibilidad que *K* para las altas frecuencias.

Se puede demostrar que, en el dominio de las frecuencias, tratando los efectos disipativos como una descripción compleja de  $\omega_j$  y suponiendo el tiempo de termalización de la energía depositada mucho menor que el tiempo de establecimiento del régimen

estacionario, la solución de ondas inhomogénea para la presión acústica es:<sup>(5)</sup>

$$p(r, \omega) \propto \sum_j p_j(r) \frac{S_j}{\omega_j(\omega - \omega_j)} \quad (3)$$

donde

$$S_j \propto \int_{V_{exc}} H(r) p_j dV \quad (4)$$

siendo  $H(r)$  la distribución espacial de la excitación.

La ecuación (3) representa una suma sobre perfiles Lorentzianos con el máximo en las posibles autofrecuencias.

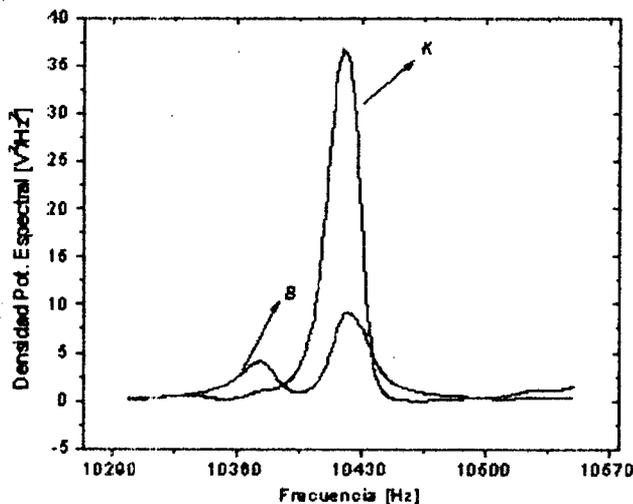
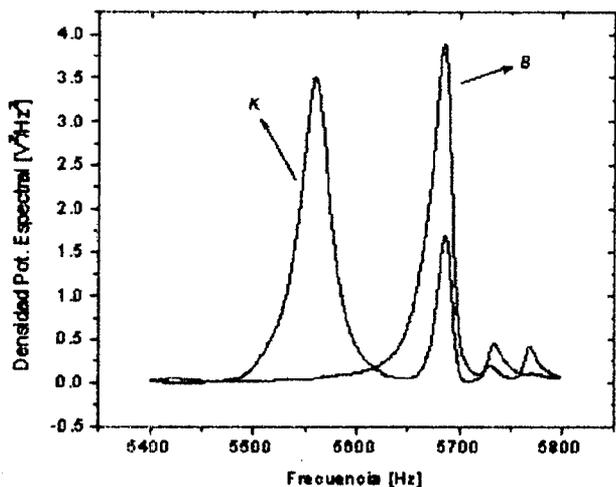


Figura 3. Espectros correspondientes a  $\nu_{100}$  y  $\nu_{200}$ .

Se puede demostrar que en este experimento, para los primeros modos radiales, para los cuales el diámetro del haz es mucho menor que la distancia desde el centro en la que el modo varía apreciablemente,  $S_j$  y, por lo tanto, la amplitud de los picos de resonancia es proporcional a la energía absorbida.<sup>(6)</sup> Tomando en cuenta que la sección eficaz de absorción del  $\text{NO}_2$  es  $6,7 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$  para 439,55 nm, para presiones menores que 0,5 Torr, puede considerarse una buena aproximación la expansión en

serie de la función exponencial contenida en la ley de Lambert-Beer. Esto indica que se espera una dependencia cuasi-lineal entre el máximo de un pico de resonancia (en el espectro de amplitudes), normalizado con respecto a la energía del haz incidente, y la presión.

Por este motivo, para una buena precisión de la calibración del sistema (amplitud normalizada vs. concentración) en la detección de trazas, se buscan los picos de resonancia que mejor ajustan a un perfil lorentziano y se determina así su amplitud. En la Fig.4 se presentan dos ejemplos de ajuste para ambos micrófonos.

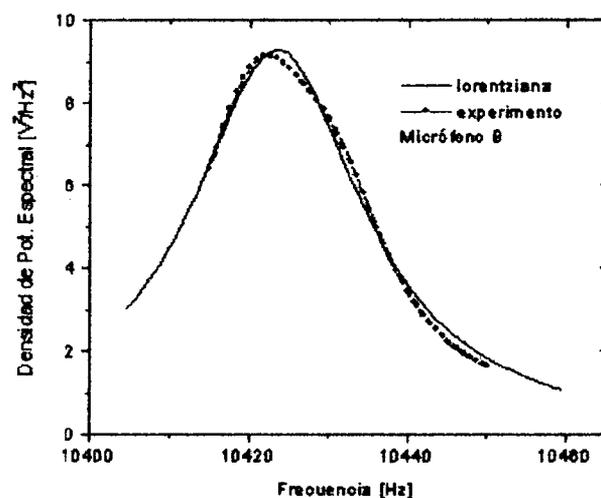
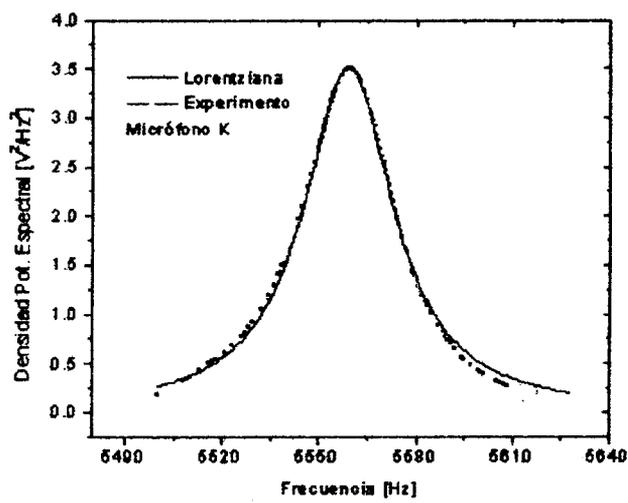


Figura 4. Ajuste con perfil lorentziano.

Para la calibración se prepararon mezclas de  $\text{NO}_2$  en 710 Torr de  $\text{N}_2$  en proporciones de  $2:10^3$  a  $3:10^6$ . Los resultados se muestran en la Fig.5. Los valores de concentración más bajos medidos son los permitidos para obtener una buena relación señal/ruido con el nivel de energía láser disponible hasta el momento. Puede observarse el muy buen ajuste de las curvas de calibración con los valores obtenidos por regresión lineal para los tres casos estudiados. La mejor

sensibilidad se consigue para el modo (200) del micrófono K.

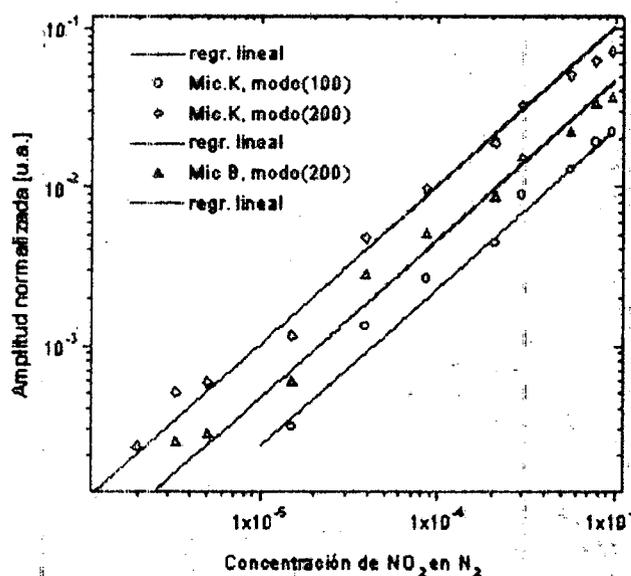


Figura 5. Calibración para medición de trazas (NO<sub>2</sub>) a presión atmosférica.

### Conclusiones

El sistema que se presenta para la detección OA de NO<sub>2</sub> en atmósfera de N<sub>2</sub> resulta satisfactorio, permitiendo medir concentraciones hasta algunas ppm. Con el procesamiento de señal utilizado se consiguen resultados experimentales de alta precisión, que muestran que la curva de calibración es una recta, como predice el modelo.

Los diferentes micrófonos utilizados muestran un comportamiento similar.

De los resultados obtenidos se concluye que un aumento de la energía del láser permitiría medir valores de concentración debajo de las ppm, lo cual resulta interesante para los niveles de contaminación urbanos.

En base a los resultados obtenidos se espera una muy buena performance a partir de muestras de NO<sub>2</sub> en aire, pudiendo conseguirse mejoras con láseres visibles de más alta repetición (altos promedios en corto tiempo) y más alta energía (mejor sensibilidad).

### Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por la ANPCyT (PICT 07-4155), CITEFA y CONICET.

Deseo agradecer al Sr. J. Luque por la ayuda brindada en los trabajos mecánicos, al Sr. Carlos Morales por los dibujos, al Sr. M. Seifert por el trabajo en vidrio y al Sr. M. Mei por el apoyo técnico en electrónica.

### Referencias

- 1 - S. Bemegger and M.W. Sigrist, *Infrared Phys.*, **30**, 375-429 (1990).
- 2 - V. Slezak, *Anales AFA*, **11**, 138-141 (1999).
- 3 - A. Rosencwaig, *Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy*, Vol. 57 of *Chemical Analysis* (John Wiley & Sons, New York, 1980), 26-28.
- 4 - V. Slezak, *Anales AFA*, **11**, 26-29 (1999).
- 5 - C. Brand, A. Winkler, P. Hess, A. Miklós, Z. Bozóki and J. Sneider, *Appl. Opt.*, **34**, 3257-3266 (1995).
- 6 - A. Karbach and P. Hess, *J. Chem. Phys.*, **84**, 2945-2952 (1986).