

ESPECTRÓMETRO FOTOACÚSTICO SIMPLE PARA DETECCIÓN DE GASES EN MEZCLAS MULTICOMPONENTES

SIMPLE PHOTOACOUSTIC SPECTROMETER FOR DETECTION OF GASES IN MULTICOMPONENT MIXTURES

A. J. Mitchell¹, M. G. González¹, G. D. Santiago¹, N. M. Zajarevich², F. González², A. L. Peuriot², V. B. Slezak²

1. Laboratorio de Láser, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, Paseo Colón 850 (1063), Capital Federal

2. Centro de Investigaciones en Láseres y Aplicaciones (CEILAP), Juan Bautista de La Salle 4397 (1603), Villa Martelli, Bs. As.
e-mail: nzajarevich@citefa.gov.ar

Se desarrolló un sistema fotoacústico resonante basado en un láser de CO₂, sintonizable automáticamente en las bandas de 9 y 10 μm, para cuantificar mezclas de gases. El haz modulado por un obturador mecánico pasa por una celda cilíndrica, con filtros de cuarto de longitud de onda. La señal acústica generada es captada por un micrófono ubicado en el centro del resonador que contiene la muestra. Habitualmente las señales acústicas son adquiridas con la técnica de detección sincrónica por medio de un amplificador lock-in, analizándose la amplitud y la fase de la señal respecto de la excitación. En este trabajo se presenta un esquema diferente, en el cual la detección sincrónica es llevada a cabo a través de una placa de sonido de computadora. Ésta digitaliza la señal del micrófono y la de referencia, que proviene de un detector piroeléctrico, también utilizado para la medición de la potencia láser. Uno de los objetivos del desarrollo de este sistema es su aplicación al estudio de la emisión de etileno en plantas y frutas, ya que este gas es una hormona que regula procesos de crecimiento y maduración. Por este motivo la calibración se realiza con mezclas conocidas de C₂H₄ en aire y luego el aparato es ensayado con mezclas conocidas de CO₂ y CO₂ – C₂H₄ en aire, siendo ambos gases emitidos simultáneamente por los sistemas biológicos nombrados. En estas mediciones es muy importante la determinación precisa de la fase porque la molécula de CO₂, excitada por el láser, intercambia energía con el N₂ a través de una resonancia de Fermi. La lenta relajación V-T del N₂ da lugar a un retraso apreciable en la señal acústica originada en el CO₂ respecto de la excitación y de la señal proveniente del etileno excitado. En este trabajo se muestran los resultados obtenidos con el sistema FA propuesto.

Palabras clave: fotoacústico, láser de CO₂, placa de sonido, etileno, maduración.

A resonant photoacoustic system for measurement of gas traces in mixtures has been improved. It is based on an automatically tunable CO₂ laser. The mechanically modulated beam crosses through a cylindrical cell ended with quarter wavelength filters. The acoustic signal is detected by a microphone placed in the centre of the resonator which contains the sample. Usually the signal is acquired using synchronous detection by means of a lock-in amplifier and the amplitude and phase of the signal are analyzed with respect to the excitation. In this work a different setup is presented, where the synchronous detection is performed through the sound card of a PC. The microphone signal and the reference coming from a pyroelectric detector are digitized; the latter is further processed as a measure of the laser power. One of the objectives of this development is the application to the study of ethylene from plants and fruit, as this gas is a hormone that regulates various processes associated to growth and ripening. Therefore the system is calibrated with known mixtures of C₂H₄ in air and then tested with mixtures of CO₂ and CO₂ – C₂H₄ in air, as both gases are simultaneously emitted by the biological systems named above. Through these measurements a precise determination of the phase is very important because the laser excited CO₂ molecule exchanges energy with N₂ through a Fermi resonance. A low N₂ V-T relaxation rate gives place to an appreciable delay of the acoustic signal coming from CO₂ with respect to the excitation and to the signal coming from excited ethylene also. In this work the results obtained with this system are shown.

Keywords: photoacoustic, CO₂ laser, sound card, ethylene, ripening.

I. INTRODUCCIÓN

La detección de trazas gaseosas es un tema de especial interés en la actualidad, debido a la diversidad de aplicaciones, en general relacionadas con el medio ambiente y procesos biológicos. Para ello la espectroscopía fotoacústica (FA) basada en un láser de CO₂ es una herramienta muy útil, ya que una gran cantidad de moléculas poliatómicas presentan bandas de absorción en el rango de longitudes de onda en el que estos láseres emiten. Además los láseres de CO₂, al ser fuentes de luz sintonizables, permiten el análisis de muestras multicomponentes¹. Una de las sustancias de especial interés en cuanto a su detección es el dióxido de

carbono ya que es una de las responsables del calentamiento global. El mismo aparece como producto de la combustión y también en muchos procesos biológicos. Es generado por los motores de automóviles, donde también son emitidos el etileno y otros compuestos orgánicos volátiles (VOC). El etileno también presenta una banda de absorción intensa coincidente con una línea de emisión de este láser, por lo que es fácilmente detectable ópticamente. Es interesante poseer un método sensible de detección de esta sustancia, ya que es una hormona gaseosa producida en los vegetales, estando relacionada con procesos de maduración y crecimiento de los mismos. Su evolución puede indicar el estado de

stress al que está sometida una planta² o la maduración de una fruta.

En este tipo de sistema FA, basado en láser de CO₂, es indispensable una buena determinación de la fase de la señal FA, en particular en presencia de CO₂ en las muestras. Éste, en las muestras con aire, produce un retraso apreciable de la señal acústica respecto de la excitación láser. Esto se debe a que el CO₂ excitado por el láser intercambia energía vibracional con el N₂ del aire y éste entrega la energía a traslación lentamente³. Este efecto debe ser considerado si se quiere una correcta determinación de las concentraciones presentes en la muestra¹.

La espectroscopía FA resonante utiliza detección sincrónica, la cual habitualmente se realiza con un amplificador *lock-in*. Para una determinación precisa de la fase, éste requiere una señal de referencia estable, debido a que utiliza un nivel de disparo fijo. Si el láser de CO₂ no está estabilizado, no se posee una referencia confiable. Para subsanar este problema, que surge en muchos equipos de láser de CO₂, en el trabajo anterior⁴ se introdujo una celda de referencia, cargada con un gas cuya señal FA sigue la excitación láser, y se refirió la señal FA de la muestra a la de referencia. Ambas registros se realizaban para cada muestra y en cada línea láser, lo que convertía al proceso de medición en largo y tedioso. Con el fin de subsanar este inconveniente, en este trabajo se ensayó una configuración en la cual el uso del amplificador *lock-in* fue reemplazado por una simple placa de sonido de PC para la digitalización de la señal FA, y de la referencia proveniente de un detector piroeléctrico, que captaba la radiación modulada del láser. Al carecer la placa de sonido de un circuito enganchado en fase (PLL), como tiene un *lock-in* comercial, el tratamiento de fase se hace por software, independizándose de un nivel de disparo fijo. Esto, además, trajo aparejado el reemplazo de un equipo costoso por una económica placa de sonido.

En este trabajo se muestra la calibración del sistema y se prueba la confiabilidad del mismo al utilizarlo para medir concentraciones de CO₂ y C₂H₄ en aire en mezclas preparadas en el laboratorio.

II. MODELO DE LA SEÑAL ACÚSTICA

El modelo matemático que describe la señal FA, para baja absorbancia, se reduce a un sistema de ecuaciones lineales⁵ que permite obtener las concentraciones de las distintas sustancias presentes en una muestra multicomponentes. La expresión de la amplitud de la señal en una línea láser $\lambda_i, 1 \leq i \leq m$, con $m \geq n$:

$$S_i = K_d P_{0i} \sum_{j=1}^n \sigma_{ij} C_j \quad (1)$$

donde K_d es la constante del dispositivo, σ_{ij} son las secciones eficaces de absorción de la sustancia j para la línea láser i , C_j la concentración de la sustancia j y P_{0i} la potencia del láser en la línea λ_i . Esta expresión es válida en ausencia de CO₂, considerando todas las señales provenientes de las otras sustancias en fase con la excitación láser.

Con un modelo, basado en ecuaciones de tasa poblacional, se puede analizar el fenómeno producido por el CO₂. El mismo describe la generación de calor y, por consiguiente, la generación de ondas acústicas. En la figura 1 se muestra el esquema de niveles de energía vibracionales y los intercambios de energía en los cuales se basa el modelo.

Las flechas onduladas representan la excitación óptica, las flechas simples la desexcitación por colisiones y la flecha de doble punta la transferencia de energía por resonancia de Fermi, la cual se produce también entre los niveles de 1388 y 1334 cm⁻¹ del CO₂.

La rápida transferencia de energía entre los niveles vibracionales ν_3 del CO₂ y ν_1 del N₂ (resonancia de Fermi) produce la diferencia de fase entre la señal acústica debida al CO₂ y la excitación láser.

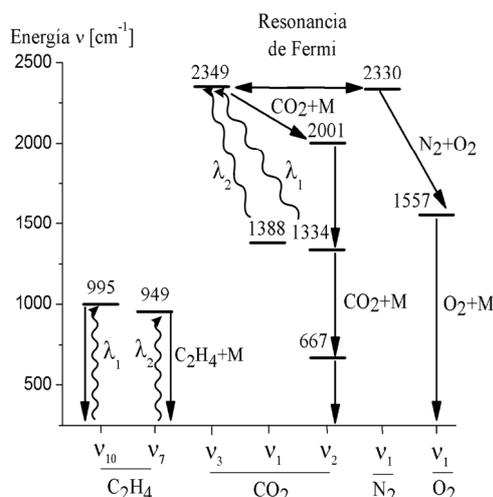


Figura 1: Esquema de excitación-desexcitación de etileno en aire en presencia de CO₂. $\lambda_1=9,6 \mu\text{m}$; $\lambda_2=10,6 \mu\text{m}$.

De esta manera, teniendo en cuenta la fase, la expresión de la amplitud de la señal FA es:

$$S_i \cos \theta_i = K_d P_{0i} \sum_{j=1}^n \sigma_{ij} C_j \cos \theta_{ij} \quad (2)$$

donde θ_{ij} es prácticamente cero para todas las sustancias excepto el CO₂, cuya señal acústica presenta una fase de 165° aproximadamente para una concentración de 2 %⁶.

Eligiendo adecuadamente las líneas láser (como mínimo tantas como sustancias presentes en la mezcla) y registrando las mediciones de amplitud y fase para cada una de ellas, se resuelve un sistema de ecuaciones del tipo (2).

III. EXPERIMENTO Y RESULTADOS

Se utilizó un sistema de detección sincrónica, basado en un láser de CO₂ continuo sintonizable en las bandas de 9 y 10 μm , con potencia de hasta 5 W en la línea 10P(20). La red de difracción, con la cual se logra la sintonía del láser, es controlada por un motor paso a paso comandado por el puerto paralelo de la PC. Este dispositivo realizado en el laboratorio permite localizar con precisión el máximo de cada línea láser ya que se deben mover 100 pasos para pasar de una línea a otra consecutiva. La celda

FA de aluminio, descrita en la Ref. 4, era atravesada longitudinalmente por el haz, el cual era modulado por un obturador mecánico (Thor Labs MC1000).

Habitualmente la señal de micrófono es procesada por un amplificador lock-in, el cual presenta una dificultad grave en la detección de fase correcta, cuando la señal de referencia proviene de un detector piroeléctrico. Ésta puede variar notablemente en amplitud de una medición a otra y, aún más, puede ser ruidosa en casos de líneas láser de baja ganancia. Además la señal del detector puede contener una gran cantidad de armónicos, debido a la respuesta del detector y al mismo perfil temporal del haz modulado. El nivel de disparo de un amplificador lock-in es fijo, lo cual nos conduce al hecho de que, al cambiar la sintonía del láser, la señal de referencia se genere a partir de tiempos distintos desde el comienzo del pulso láser y así se detecte un cambio de fase que es falso, ya que en realidad está variando la fase de referencia. Este inconveniente se ilustra claramente en las figuras 2 y 3.

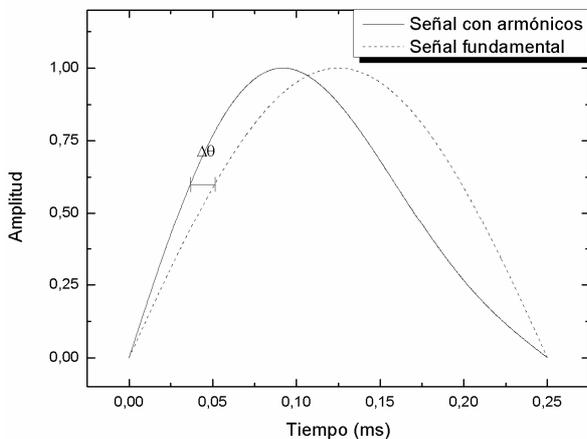


Figura 2: Señal con primera armónica de 30% de amplitud sumada a la fundamental (trazo continuo) comparada con la fundamental (trazo punteado).

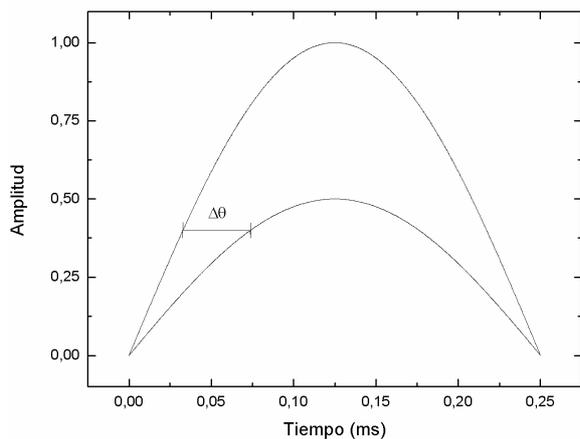


Figura 3: Señales de amplitudes diferentes con un mismo nivel de disparo.

Para subsanar este inconveniente, la señal del micrófono, previamente amplificada, y la del piroeléctrico son ingresadas por la entrada de línea de una placa de sonido de PC, una en cada canal. La señal proveniente del piroeléctrico, además de usarse como referencia (R), se

utiliza como medidor de potencia de la radiación láser, para normalización.

En un lock-in estándar un circuito enganchado en fase conocido como PLL (Phase Lock Loop) genera la señal en fase (P) y en cuadratura (Q) a partir de R. Como una PC carece de tal circuito, es necesario producir estas señales de una manera diferente. P puede ser directamente derivada de R normalizando de forma que su amplitud sea unitaria y Q puede ser obtenida desplazando P en $\pi/2$ radianes. Si f es la frecuencia de la señal de referencia y F_s la frecuencia de muestreo, entonces $N=F_s/f$ es el número de muestras adquirido por ciclo. Por lo tanto, Q puede ser generada descartando los primeros $N/4$ puntos de P, obteniendo de esta manera un desplazamiento cercano a $\pi/2$ radianes. Luego se procesa la señal del micrófono, como se realiza habitualmente en la detección sincrónica, proyectando la señal FA sobre la base (P,Q).

La amplitud de la señal que ingresa a la placa de sonido debe estar lo más cercana posible al nivel de saturación de la misma, para optimizar la precisión de la medida. Para ello en el programa se calcula automáticamente la ganancia, con la cual debe ser amplificada la señal, y se controla el amplificador (Stanford SR560) por puerto serie. Se barre alrededor de la frecuencia de resonancia ($\approx 2,2$ KHz) en intervalos de 5 Hz para obtener con precisión las medidas de amplitud y fase. Esto permite evitar posibles errores por corrimiento de la frecuencia de resonancia, debidos a cambios de la temperatura de la mezcla. En la Figura 4 se puede observar el esquema experimental.

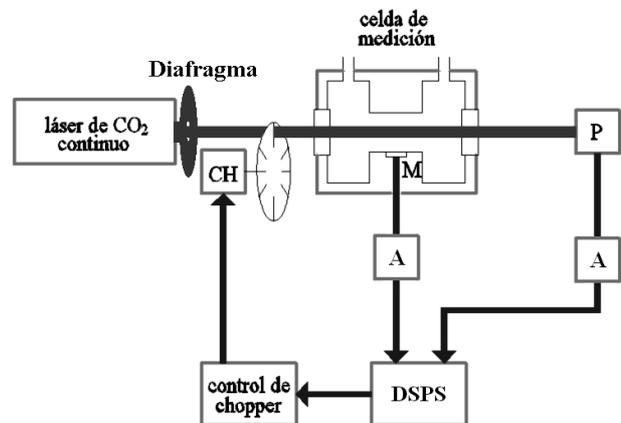


Figura 4: Esquema Experimental. P: medidor de potencia, A: amplificador, DSPS: detección sincrónica por placa de sonido.

Para obtener la fase a la frecuencia de resonancia se aproximan los puntos experimentales a la función teórica dada por la ecuación 3:

$$\theta = \theta_0 - \arctg \frac{f^2 - f_0^2}{f \cdot \Delta f}, \quad \Delta f = \frac{f_0}{Q} \quad (3)$$

donde θ_0 es la fase y f_0 la frecuencia de resonancia, y Q el factor de mérito de la celda. Una vez determinada la fase θ_0 de la mezcla, debemos referirla a la excitación, cuya fase es determinada a partir de mezclas conocidas de C_2H_4 en aire, considerando que el etileno sigue la fase del láser.⁷

En la figura 5 se puede observar la curva de fase obtenida para una mezcla conocida de CO_2 en aire, y en la figura 6 para una mezcla conocida de C_2H_4 . La diferencia entre las fases, en los dos gráficos, a la frecuencia de resonancia, es la fase de la señal FA proveniente del CO_2 . Como puede observarse la diferencia de fase entre las curvas es aproximadamente 165° . Para una mayor precisión se obtuvo una fase de referencia promedio a partir de varias mediciones de C_2H_4 en aire.

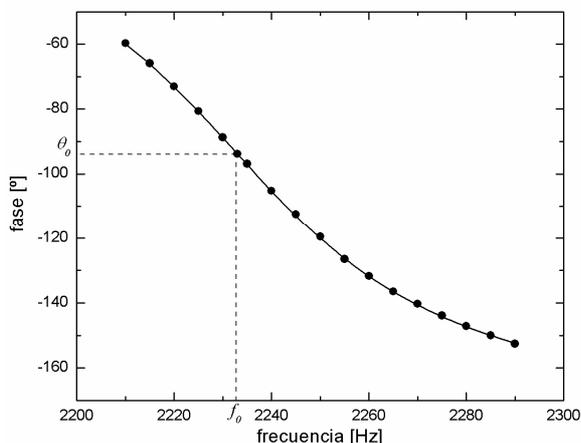


Figura 5: Curva de fase de CO_2 en aire.

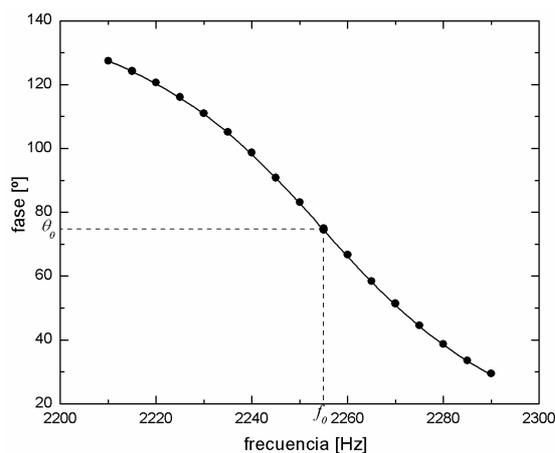


Figura 6: Curva de fase de C_2H_4 en aire.

La calibración del sistema se realizó registrando el pico de resonancia en muestras conocidas de C_2H_4 en aire, realizadas a partir de sucesivas diluciones de C_2H_4 en aire cromatográfico ($\text{L}'\text{Air Liquide}$, $\text{H}_2\text{O} < 5 \text{ ppm/V}$, $\text{CO} + \text{CO}_2 < 0.5 \text{ ppm/V}$) desde una mezcla patrón de 600 ppm/V de C_2H_4 en nitrógeno ($\text{L}'\text{Air Liquide}$). Se eligió esta sustancia debido a que su sección eficaz de absorción en el IR ha sido medida por varios autores^{8,9}. Además, el C_2H_4 presenta un máximo de absorción en la línea 10P(14), donde su sección eficaz de absorción es de $1,28 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$, lo cual lo hace adecuado para la calibración.

Para obtener mayor precisión, se realizaron todas las medidas también con la línea 10P(16), donde la sección eficaz de absorción es aproximadamente siete veces menor que en 10P(14). Luego, para su representación en un único gráfico, cada amplitud medida se normaliza respecto de la potencia láser y de la sección eficaz correspondiente. De esta manera se obtiene una dependencia lineal de la amplitud normalizada con la concentración, independientemente de la línea láser. La pendiente de dicha recta es la constante del dispositivo (K_d) que aparece en la ecuación 2.

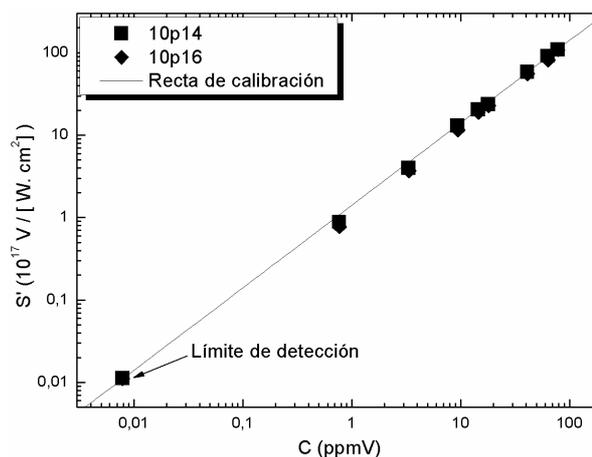


Figura 7: Calibración de C_2H_4 en aire a presión atmosférica.

En la figura 7 se muestra la recta de calibración trazada a partir de estas mediciones.

Para verificar que el sistema es capaz de determinar la fase de la señal acústica, (como vimos al haber presencia de CO_2 en la muestra su correcta determinación es esencial) se prepararon mezclas conocidas de CO_2 en aire y $\text{CO}_2 - \text{C}_2\text{H}_4$ en aire. Para ello se eligieron las líneas: 10P(14) donde el C_2H_4 presenta su máximo de absorción, y la línea 10P(16) en la cual el C_2H_4 tiene una importante absorción (pero 7 veces menor que en la anterior). El CO_2 en cambio presenta una sección eficaz de absorción pareja en la mayoría de las líneas. Se midieron la amplitud y fase, en cada una de las líneas seleccionadas, y resolviendo el sistema de ecuaciones (2) se calcularon las concentraciones de CO_2 y C_2H_4 . Comparando con las concentraciones nominales, obtenidas de las lecturas de presión dadas por un medidor de presión de capacitancia MKS Baratron, se verificó la precisión del sistema. En la tabla I se muestra el resumen de los resultados obtenidos.

TABLA I: Resultados de mediciones de amplitud y fase en muestras de CO₂ en aire y etileno+CO₂+aire para distintas líneas láser.

C nominal		10P14		10P16		C obtenida con el modelo	
CO ₂ [%]	C ₂ H ₄ [ppm]	S/P [μV/W]	θ [grados]	S/P [μV/W]	θ [grados]	CO ₂ [%]	C ₂ H ₄ [ppm]
0,92	0	247	-166	-	-	0,8	0
1,97	0	696	-168	616	-165	2,1	0
2,87	0	891	-160	-	-	2,9	0
1,35	3,16	808	-5	269	-162	1,4	2,9
1,75	8,92	2959	-14	121	-112	1,8	8

IV. CONCLUSIONES

La inclusión de la placa de sonido en el sistema FA en reemplazo del amplificador lock-in, mostró aportar ventajas respecto del sistema anterior de doble celda. Por un lado se agilizó el proceso de medición al poder realizarse la medición de amplitud y fase en un solo barrido. Se logró además una mayor precisión y un método más confiable para la medición de fase, teniendo ahora como referencia directamente la excitación láser. Por otro lado, se logró desarrollar un sistema mucho más económico, que el que utilizaba el costoso amplificador *lock-in*. En particular, el estudio del corrimiento de fase de la señal acústica en presencia de CO₂ concuerda con los resultados obtenidos en el trabajo anterior, basado en el sistema de doble celda.

Los autores agradecen al Sr. C. Morales y al Sr. J. Luque por su colaboración técnica. Este trabajo fue financiado parcialmente por los subsidios PICT 07-14267 y PICT 25469 de la ANPCyT.

Referencias

- [1] M.W. Sigrist, "Air monitoring by laser photoacoustic spectroscopy", in *Air monitoring by spectroscopic techniques*, M.W. Sigrist ed., Vol. 127 of Chemical Analysis (John Wiley & Sons, New York, 1994), pp. 163-238.
- [2] I. E. Santosa, "Oxidative stress and pathogenic attack in plants, studied by laser based photoacoustic trace gas detection, tesis, Universidad Católica de Nijmegen (2002).
- [3] A. D. Wood., M. Camac y E.T. Gerry, *Appl. Opt.* **10**, 1877-1884 (1971).
- [4] N. M. Zajarevich, A. L. Peuriot, V. B. Slezak, G. D. Santiago y M. G. González, *Anales AFA* **19**, 63-66 (2007).
- [5] P. C. Claspy, "Infrared optoacoustic spectroscopy and detection", in *Optoacoustic spectroscopy and detection*, Yoh-Han Pao ed., (Academic Press, New York y Londres, 1977), pp. 134-166.
- [6] P. L. Meyer y M. W. Sigrist, *Rev. Sci. Instrum.* **61**, 1779-1807 (1990).
- [7] A. Petculescu, B. Hall, R. Fraenzle, S. Phillips y R. M. Lueptow, *J. Acoust. Soc. Am.* **120**, 1779-1782 (2006).
- [8] M. Muertz, B. Frech y W. Urban, *Appl. Phys. B* **68**, 243-249 (1999).
- [9] <http://cfa-www.harvard.edu/HITRAN/hitranda04/>