

# CARACTERIZACIÓN DE LA ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA PULSADA DEL NO<sub>2</sub> EN AIRE

N. L. Barreiro <sup>1</sup>, A. Vallespi <sup>1</sup>, V.B. Slezak <sup>1</sup>, A.L. Peuriot <sup>1</sup>, M.G. González <sup>2</sup>, G.D. Santiago <sup>2</sup>

(1).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 Buenos Aires, Argentina

Utilizando la técnica fotoacústica con un láser pulsado de Nd:YAG en 532 nm, se estudió una mezcla binaria de NO<sub>2</sub> y aire contenida en una celda cilíndrica de vidrio. Con el objetivo de mejorar este método se analizaron algunos de los parámetros que lo caracterizan. Se investigó el factor de calidad de la celda y el corrimiento de la frecuencia de resonancia del primer modo radial en función de la presión de aire, encontrándose en ambos casos crecimiento con la misma. A baja presión total (alrededor de 1 Torr) se observó emisión de fluorescencia visible que compite con la generación de calor en la celda. Con un fotodiodo rápido se registró y analizó la fluorescencia deduciéndose tiempos de relajación de energía electro-vibracional a cinética. Para verificar la linealidad del sistema se estudió el comportamiento de la señal fotoacústica del NO<sub>2</sub> (0,2 Torr) en aire a presión atmosférica en función de la fluencia del láser en el rango desde 0,003 hasta 1,8 J/cm<sup>2</sup>.

The photoacoustic technique, based on an Nd:YAG pulsed laser at 532 nm, was used to investigate a binary gas mixture of NO<sub>2</sub> and air contained in a cylindrical glass cell. In order to improve the method, some characteristic parameters, cell quality factor and resonance frequency were analyzed. As the buffer gas pressure increases, the former rises and the latter lowers. At total low pressure (around 1 Torr), the excited molecules decay, through visible fluorescence emission, at a rate similar to the heating process. With a fast photodiode the record and analysis of fluorescence allowed deducing electro-vibrational energy to kinetic relaxation times. In order to verify the system's linearity, the photoacoustic signal behavior of NO<sub>2</sub> (0.2 Torr) in air at atmospheric pressure was studied as a function of laser fluence in the 0.003 to 1.8 J/cm<sup>2</sup> range.

## I. INTRODUCCIÓN

La detección del NO<sub>2</sub> es de notable importancia pues forma en la atmósfera el ácido nítrico que es absorbido por las gotas de lluvia precipitando en lluvia ácida. Además, la acumulación de este gas en el cuerpo humano constituye un riesgo para las vías respiratorias y puede alterar la capacidad de respuesta de las células en el proceso inflamatorio<sup>[1]</sup>.

Dicho gas puede ser liberado al aire desde el escape de vehículos motorizados, por la combustión del carbón, petróleo o gas natural, y durante procesos tales como la soldadura por arco, galvanoplastia, grabado de metales y detonación de dinamita. También puede ser producido comercialmente al hacer reaccionar el ácido nítrico con metales o con celulosa. Este gas se halla en una concentración de 0.061 mg/m<sup>3</sup><sup>[2]</sup> en la Ciudad de Buenos Aires.

Debido a que la molécula de NO<sub>2</sub> presenta un espectro continuo de absorción en el visible, con una sección eficaz de absorción que disminuye hacia el rojo, y a la alta potencia de los láseres de neodimio pulsados, se decidió implementar un dispositivo de medición fotoacústico (FA) con un láser de 532 nm. En este trabajo se utiliza para excitar mezclas de NO<sub>2</sub> y aire simulando las condiciones ambientales. Se estudian diferentes fenómenos derivados de usar bajas presiones de aire: las pérdidas de energía acústica en volumen y superficie y la competencia entre la relajación a calor y la emisión radiativa de la energía óptica absorbida. Para realizar la calibración se estudia la linealidad del método con la fluencia del láser y además, se establece el límite de detección del sistema.

## II. OBTENCIÓN DE SEÑAL FOTOACÚSTICA

Se construye una celda de vidrio Pyrex con simetría cilíndrica, de un largo de 102 mm y diámetro de 75 mm, con ventanas de vidrio óptico en los extremos, la cual se opera en forma estanca. Se hace incidir sobre ella, en el eje de simetría del cilindro, un haz láser pulsado, con una longitud de onda 532nm y máxima repetición de 10 Hz (láser de Nd-YAG Continuum con generador de segunda armónica), para excitar los modos radiales.

Las ondas de presión se detectan mediante un micrófono electret (Knowles Electronics modelo EK-23132-000) adosado a las paredes en el punto medio de la celda. La señal del micrófono se digitaliza en una serie temporal de 4999 muestras y se promedia en un osciloscopio digital (Hewlett Packard modelo 24616B), conectado a una PC por medio de una interfaz GPIB. Para bajas señales acústicas es necesario agregar un amplificador de bajo ruido. Para obtener los modos resonantes, se hace un análisis espectral de la señal con una FFT de alta resolución.<sup>[3]</sup>

La celda presenta diversas frecuencias de resonancia radiales (*m*), azimutales (*l*) y longitudinales (*n*) y en este caso se estudia el primer modo radial (*m l n* = 1 0 0) dado que la forma de excitación, por simetría, favorece este modo.

Para mejorar la relación señal a ruido, debido a ruido exterior, acústico y eléctrico, se promedia la señal sobre 256 pulsos del láser.

Se normaliza la señal acústica midiendo simultáneamente la energía incidente del haz láser con un detector piroeléctrico (GENTEC ED-200LA). En la figura

1 se observa el montaje descrito.

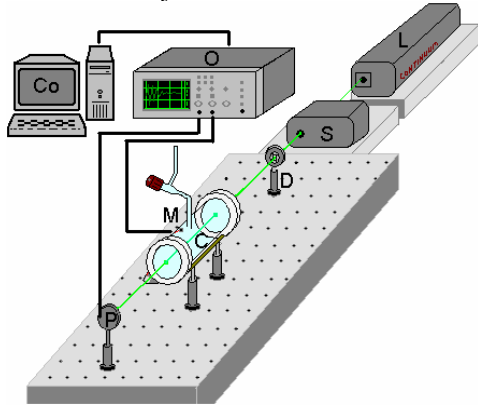


Figura 1: Disposición del montaje para medición de señal fotoacústica. Co: Computadora; O: Osciloscopio; L: Láser; S: Separador de longitudes de onda; D: Diafragma; P: Piroeléctrico; C: Celda; M: Micrófono.

### III. ANÁLISIS DEL FACTOR DE MÉRITO Q

El factor de mérito  $Q_{mln}$  indica la cantidad de oscilaciones que realiza la onda de presión en el gas para cada frecuencia  $\nu_{mln}$  antes de relajarse. Para valores de  $Q_{mln}$  mayores a 10 se define como:

$$Q_{mln} = \nu_{mln} / \Delta \nu_{mln} \quad (1)$$

donde  $\nu_{mln}$  es la frecuencia y  $\Delta \nu_{mln}$  el semiancho del pico de resonancia.

Se observa que la señal FA disminuye porque hay rozamientos viscosos en el gas y pérdida de calor en la superficie, y esto se debe a los siguientes factores: [4]

- pérdidas en volumen de origen térmico o causadas por viscosidad interna del aire.
- pérdidas en las superficies originadas por la interacción entre la onda de presión y las paredes internas de la celda (superficie);
- disipación térmica debido a que el proceso de contracción y expansión del gas pasa de ser adiabático a isotérmico sobre la capa límite cerca de la superficie interna de la celda;
- pérdidas en el diafragma del micrófono;
- disipación en aberturas.

Las pérdidas están dadas por  $W_k$  (Watt) donde  $k$  corresponde a los fenómenos enumerados. Se encuentra que la inversa de  $Q_{mln}$  es proporcional a las pérdidas ( $Q_{mln}$  parciales) debidas a las contribuciones de estos fenómenos. La expresión general para el factor de mérito  $Q_{mln}$  es:

$$\frac{1}{Q_{mln}} = \frac{\sum W_{lmn}}{\nu_{mln} \cdot E} = \left[ \frac{1}{Q_{mln}} \right]_{vol} + \left[ \frac{1}{Q_{mln}} \right]_{sup} + \left[ \frac{1}{Q_{mln}} \right]_{aberturas} + \left[ \frac{1}{Q_{mln}} \right]_{microfono} \quad (2)$$

donde  $\nu_{mln}$  es la frecuencia del modo de resonancia y E es la energía total en la cavidad.

Se estudió el factor de mérito del primer modo radial y su variación con la presión de aire en la celda. Para ello se dispuso de mezclas con 0.32 Torr de  $NO_2$  y aire a diferentes presiones. Se encontró que los picos del primer modo radial sufren un corrimiento en frecuencia en el sentido de la disminución de la misma y un

ensanchamiento de los mismos a medida que disminuye la presión de aire.

Se halló que las contribuciones a pérdidas de mayor importancia fueron las de superficie, dominando sobre las de volumen. De acuerdo a la teoría [4], las pérdidas son:

$$\left[ \frac{1}{Q_{100}} \right]_{sup} = \frac{A}{P^{1/2}} \quad \text{con } A = (2.21 \pm 0.01) 10^{-2} \text{ Torr}^{1/2} \text{ y}$$

$$\left[ \frac{1}{Q_{100}} \right]_{vol} = \frac{B}{P} \quad \text{con } B = (1.27 \pm 0.01) 10^{-2} \text{ Torr}$$

donde las constantes A y B dependen de las dimensiones de la celda, de la frecuencia del modo de resonancia y de propiedades del gas como su masa molecular, su viscosidad, su calor específico a presión constante y su conductividad térmica.

Si se considera que las contribuciones restantes son de menor orden de magnitud y que no dependen de la presión de aire P, es posible aproximarlas por una constante aditiva C y por la ecuación 2 se sabe que se pueden sumar en forma directa.

$$\left[ \frac{1}{Q_{mln}} \right] = \frac{A}{P^{1/2}} + \frac{B}{P} + C \quad (3)$$

De este modo se puede ajustar la ecuación 3 a los datos experimentales como se observa en la figura 2.

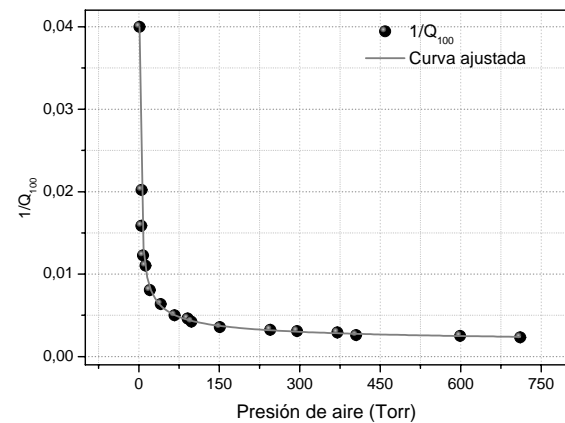


Figura 2:  $1/Q_{100}$  en función de la presión de aire. Se observa el ajuste de acuerdo a la teoría.

Los valores ajustados son  $A = (2.83 \pm 0.34) 10^{-2} \text{ Torr}^{1/2}$ ,  $B = (1.78 \pm 0.41) 10^{-2} \text{ Torr}$  y  $C = (1.32 \pm 0.47) 10^{-3}$ . Se encuentra que los valores obtenidos son cercanos a los valores calculados más arriba por la teoría

Se verifica en ambos casos que la contribución a las pérdidas es mayor en las superficiales debidas a rozamiento contra las paredes y el cambio adiabático-isotérmico que ocurre sobre la capa límite. Cuando la presión de aire es baja, hay menor cantidad de moléculas. Por esta razón hay mayor probabilidad de que las moléculas del buffer alcancen la superficie de la celda y cedan su energía cinética al medio exterior en tiempos breves (pasa rápidamente de adiabático a isotérmico). Cuando la presión es alta, las moléculas chocan entre sí antes de alcanzar las paredes y la energía permanece en el interior de la celda por tiempos más prolongados (proceso adiabático). De este modo se entiende la razón por la cual las pérdidas son mayores para bajas presiones.

Las frecuencias de resonancia de una cavidad cilíndrica cerrada con paredes rígidas son <sup>[4]</sup>:

$$v_{m,ln} = \sqrt{\frac{\gamma \cdot k \cdot T}{M}} \left[ \left( \frac{\alpha_{lm}}{R} \right)^2 + \left( \frac{n}{L} \right)^2 \right] \quad (4)$$

donde,  $R$  el radio de la celda,  $L$  la longitud de la celda,  $\alpha_{lm}$  el  $l$ -ésimo cero de la  $m$ -ésima función de Bessel dividida por  $\pi$  donde  $m$   $l$   $n$  representan los índices de los autovalores de los modos radial, azimutal y longitudinal,  $\gamma$  la constante adiabática del gas,  $k$  la constante de Boltzman,  $T$  la temperatura absoluta y  $M$  la masa molecular del medio. La dependencia con la temperatura o composición de la mezcla influyen en gran medida en la determinación teórica de las frecuencias.

Se observó un corrimiento de 70 Hz en el modo de resonancia radial al disminuir la presión de aire. Esto se explica por dos factores:

1- Las mediciones fueron realizadas en días diferentes. Recordando que la frecuencia de los modos y la velocidad del sonido dependen de la temperatura se encontró que para variaciones de la temperatura de hasta 5°K la frecuencia varía 38 Hz. Sin embargo esto no es suficiente para explicar el corrimiento mencionado.

2- El cambio de la velocidad del sonido con el medio. En un principio se considera 343 m/s (a 293 °K en aire). Sin embargo, al disminuir la presión de aire en la celda, la proporción entre los gases cambia, el NO<sub>2</sub> ya no es despreciable respecto al aire y por lo tanto cambia la masa molecular  $M$  utilizada en la ecuación 4 en función de la relación entre las presiones parciales de los gases.

Teniendo en cuenta estos factores se obtiene la dependencia teórica de la frecuencia con el medio cuya expresión es

$$v = \frac{15201}{\sqrt{11 - 3.8 \cdot a}} \quad (5)$$

Donde  $a$  es la relación entre la presión parcial de aire y la presión total (parámetro relacionado con la composición del medio). En la figura 3 se observan los puntos medidos con la corrección en la temperatura y la curva teórica de la ecuación 5. Dentro del error se encuentra que el corrimiento se puede explicar mediante los factores nombrados.

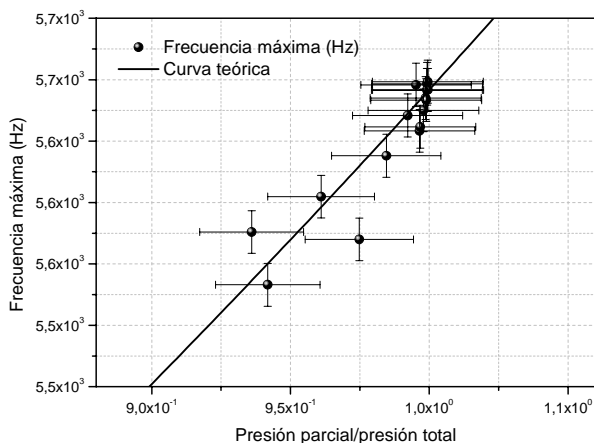


Figura 3: Corrimiento de la frecuencia máxima en función de la presión parcial de aire / presión total.

#### IV. CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA DE MEDICIÓN

Sabiendo que, en trazas, la amplitud de la señal FA normalizada es proporcional a la concentración de NO<sub>2</sub><sup>[5]</sup>, se realizan medidas a partir de distintas mezclas de NO<sub>2</sub> en aire a presión atmosférica.

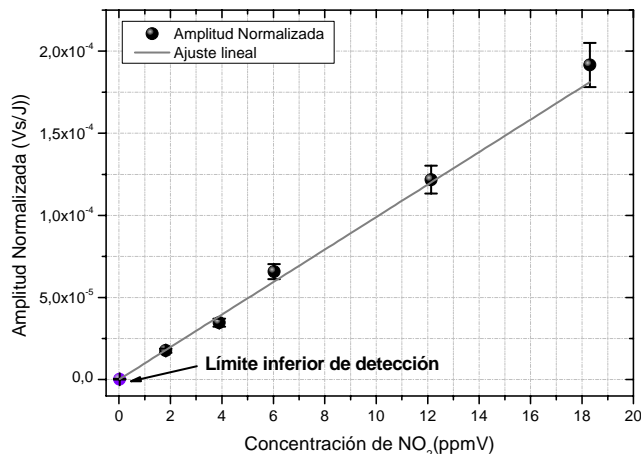


Figura 4: Curva de calibración a la que se ajustó una función lineal que pasa por el origen de coordenadas. El punto cerca del origen indica el límite de detección: 10 ppbV

De la figura 4 se obtiene que la constante de proporcionalidad es  $A = (9.89 \pm 0.31) 10^{-6} \text{ V (J ppmV)}^{-1}$

El punto cerca del origen establece el límite de detección por debajo del cual no se distingue ruido de fondo. Para determinarlo se hace pasar el haz láser por la celda cargada sólo con aire. Se encuentra un dado valor medio en la amplitud  $\bar{A}$  y una desviación estándar  $\sigma$ . El mínimo de detección se puede establecer bajo dos convenciones:  $\bar{A} + \sigma$  o  $\bar{A} + 3\sigma$ . En este trabajo se utiliza la primera convención. Se halló este límite en  $7.68 \cdot 10^{-6}$  torr (10 ppb).

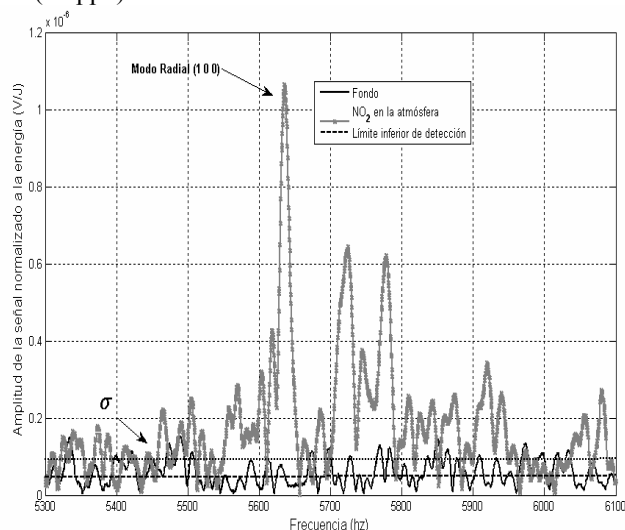


Figura 5: medición de concentración de NO<sub>2</sub> en la tropósfera en CITEFA. Se muestra el límite de detección donde se utiliza el criterio mencionado de  $\bar{A} + \sigma$  para el fondo. Se obtuvo una concentración de  $91 \pm 6$  ppbV de NO<sub>2</sub>.

Como aplicación del método se midieron trazas de NO<sub>2</sub> en la tropósfera en CITEFA a las 10 hs del día 05/09/2008 obteniéndose una concentración de  $91 \pm 6$  ppbV. En la

figura 5 se muestra la medición sobre el fondo de aire cromatográfico, donde se aprecia que la medición efectuada está muy por encima del límite de detección permitido por el ruido de fondo, lo cual confirma la sensibilidad del método.

### Linealidad

Una de las hipótesis utilizadas en la calibración es la linealidad de la absorción. Para caracterizar el sistema de medición es necesario verificar si hay linealidad en la respuesta entre la fluencia incidente del láser y la absorción del gas. Para ello se controla la energía incidente por distintos métodos, combinaciones de lentes o modificando la potencia del láser. Con el osciloscopio se obtiene la señal fotoacústica correspondiente a cada una de las energías incidentes lo cual permite luego calcular la amplitud normalizada y graficar en función de la fluencia como se muestra en la figura 6. La señal fotoacústica es proporcional a la energía del láser  $E_L$  y a la sección eficaz de la molécula de  $\text{NO}_2$  ( $\sigma$ )<sup>[4]</sup>. Sin embargo podría hallarse que la dependencia con la energía no es lineal pues  $\sigma = \sigma(\Phi)$ . Por esta razón si se grafica  $A/E_L$  en función de la fluencia ( $\Phi$ ), se encuentra una constante sólo si  $\sigma$  lo es. Si no hubiera linealidad entre la energía incidente y la señal, podría encontrarse un valor de fluencia de saturación  $\Phi_s$  y se observaría una disminución de  $A/E_L$  con el aumento de la fluencia.<sup>[6]</sup>

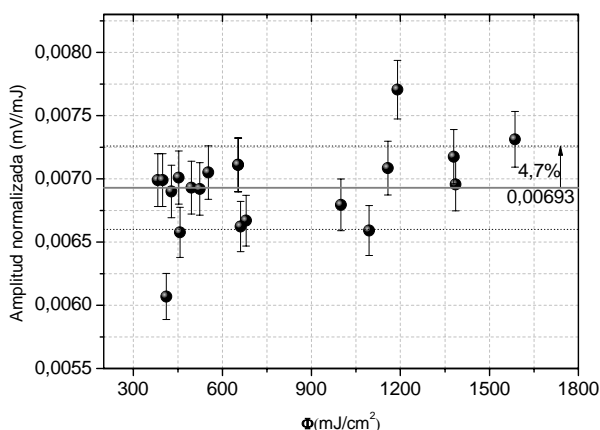


Figura 6: Valores de amplitud normalizados a la energía incidente en función de la fluencia del láser. La línea roja representa el valor medio de los datos y las líneas punteadas representan la desviación estándar del 4.7%.

Se realizó una medición de señal FA normalizada en función de la fluencia para una concentración de 270 ppmV de  $\text{NO}_2$ . En la figura 6 se encuentra que el valor medio es 0.00693 con una desviación estándar de 4.7%. Con esto se encuentra que la relación mencionada es constante y el sistema conserva linealidad. Además, el láser no alcanza la fluencia de saturación.

### V. EMISIONES RADIATIVAS

Consideremos un modelo simple en el que las moléculas de  $\text{NO}_2$  pueden encontrarse sólo en dos estados, fundamental ( $N$ ) y excitado ( $N_1$ ). Suponiendo que un pequeño porcentaje se encuentra en el nivel excitado ( $N_1 \ll N \ll N_a$ , con  $N_a$  el número de moléculas de aire), se

obtiene una ecuación para la variación de la población del nivel superior en función del tiempo:

$$\frac{dN_1}{dt} = -k_f N_1 - k_{1a} N_1 N_a - k_{11} N_1 N \quad (6a)$$

y la conservación de la cantidad de moléculas:

$$N_1 + N + N_a = \text{Cte} \approx N_a. \quad (6b)$$

donde  $k_f$  es la inversa del tiempo en el que transcurren las emisiones radiativas o fluorescencia,  $k_{1a}$  es la inversa del tiempo entre colisiones aire- $\text{NO}_2$  excitado y  $k_{11}$  es la inversa del tiempo de colisiones  $\text{NO}_2$ - $\text{NO}_2$ .

La solución de 6a, suponiendo, en primera aproximación que  $N$  es constante, es

$$N_1(t) = N_1(0) \cdot e^{-(k_f + k_{1a} N_a + k_{11} N)t} \quad (7)$$

$$\cong N_1(0) \cdot e^{-k(N_a)t}$$

$N_1(0)$  es la población a tiempo inicial en el estado excitado y se tiene:

$$k(N_a) \cong k_f + k_{1a} N_a + k_{11} N \quad (8)$$

La intensidad de fluorescencia sigue la evolución de la población del nivel superior y decae exponencialmente como indica 7. La estructura compleja de los primeros niveles electrónicos del  $\text{NO}_2$  da lugar a un tiempo de fluorescencia ( $1/k_f$ ) muy largo<sup>[7]</sup> (50 a 70  $\mu\text{s}$ ) por lo que los procesos de relajación vibración-traslación, a presiones de algunos Torr, son los factores determinantes del decaimiento de la fluorescencia y dependen de la presión, como indica 8.

Al realizar mediciones de mezclas de  $\text{NO}_2$  y aire a bajas presiones interesa conocer la contribución del fenómeno de fluorescencia. Para ello se realizó el montaje experimental de la figura 7 basado en excitación de muestras de  $\text{NO}_2$  puro y en aire con el láser de Nd-YAG y detección de fluorescencia con un fotodiodo Newport (modelo 818-BB-21) ubicado en los laterales de la celda. La señal captada es amplificada con un amplificador (C633 de Thorn EMI Electron Tubes) cuyo tiempo de respuesta es 2.5ns. Es de importancia notar que la señal obtenida por el fotodiodo integra sobre un amplio espectro luminoso.

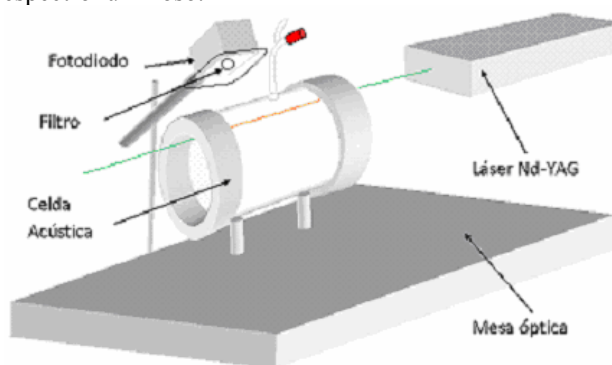


Figura 7: esquema del montaje utilizado para la fluorescencia. Nótese que el haz del láser pasa lo más cerca posible de la pared de la celda para lograr máxima señal.

En la figura 8 se muestra como ejemplo la fluorescencia para  $\text{NO}_2$  a 0.51 Torr de presión con aire a 0.94 Torr de presión con su correspondiente ajuste exponencial.



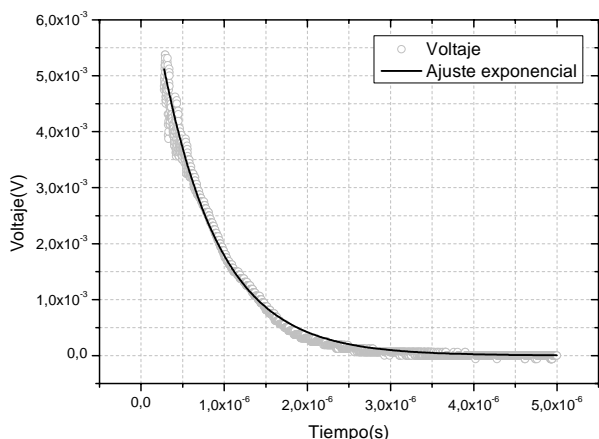


Figura 8: fluorescencia para NO<sub>2</sub> a 0.51 Torr de presión con aire a 0.94 Torr de presión y su correspondiente ajuste exponencial.

Del ajuste de los gráficos obtenidos para distintas mezclas de NO<sub>2</sub> y aire a baja presión se obtiene, a partir de los diferentes tiempos de decaimiento  $\tau$ , la velocidad de relajación  $K=1/\tau$ . Se grafica  $K$  versus la presión (figura 9) obteniéndose un comportamiento lineal que está acorde con el modelo simple de fluorescencia que se utiliza (ecuación 8).

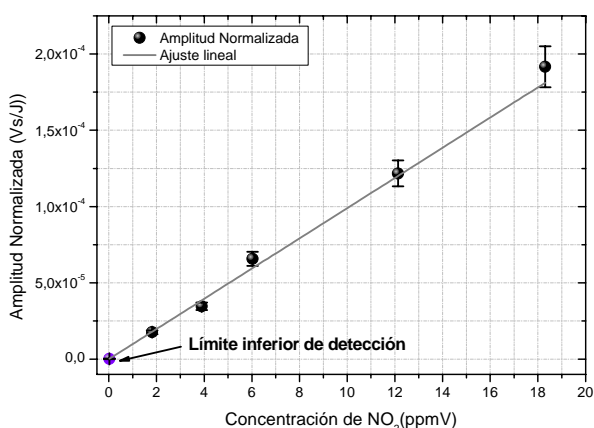


Figura 9: gráfico de  $K$  vs  $P$  para mezclas de NO<sub>2</sub> y aire. El valor de la ordenada al origen corresponde a la presión de aire nula.

La pendiente de la recta ajustada corresponde a la velocidad de relajación del NO<sub>2</sub> en presencia de aire:  $(6,11 \pm 0,01) \cdot 10^5$  (Torr s)<sup>-1</sup>. Según las mediciones realizadas, la ordenada al origen del gráfico representa un tiempo de decaimiento  $\tau = (1.21 \pm 0.03) \cdot 10^{-6}$  s que corresponde al caso de relajación por colisiones NO<sub>2</sub>-NO<sub>2</sub> a 0.51 Torr en ausencia de aire. Este resultado es satisfactorio comparado con el valor de  $0.8 \cdot 10^{-6}$  s esperado de acuerdo a la referencia 7, teniendo en cuenta que la molécula de NO<sub>2</sub> es muy compleja y su comportamiento ha sido descrito con un modelo muy simplificado.

## VI. CONCLUSIONES

Se analizaron las pérdidas a partir de  $1/Q$  determinando que son mayores las superficiales debidas al rozamiento contra las paredes de la celda y por la

transición adiabático-isotérmica que ocurre en la capa límite. Se encontró una curva teórica que explica la tendencia del corrimiento en frecuencias debido a cambios en el medio gaseoso (relación entre la presión de NO<sub>2</sub> y la presión de aire) y en la temperatura.

Se halló el límite de detección en 10 ppbV utilizando la convención de una desviación estándar. Se midió la concentración de NO<sub>2</sub> en la tropósfera durante la mañana del 05/09/2008 encontrando  $91 \pm 6$  ppbV.

Se verificó linealidad de la absorción para energías hasta  $1500 \text{ mJ/cm}^2$ .

Se estudió el fenómeno de fluorescencia obteniendo  $1/K_{\text{NO}_2 \text{ NO}_2} = (1.214 \pm 0.027) \cdot 10^{-6}$  s que corresponde al tiempo de decaimiento para colisiones entre moléculas de NO<sub>2</sub> a 0.51 Torr.

Se encuentra una relación lineal entre  $K$  y la presión de aire de acuerdo a una teoría simple. La pendiente es  $(6,11 \pm 0,01) \cdot 10^5$  1/(Torr.s) que corresponde a la velocidad de relajación del NO<sub>2</sub> en presencia de aire. Este valor indica que en muestras a presión atmosférica la transferencia de energía a calor durante el pulso láser es mucho más rápida que la fluorescencia, lo cual justifica la sensibilidad de la medición fotoacústica encontrada en este trabajo.

## Referencias

1. [http://www.fi.uba.ar/dep\\_doc/77/MANU02.pdf](http://www.fi.uba.ar/dep_doc/77/MANU02.pdf)
2. valores dados por el Gobierno de la Ciudad de Buenos Aires. <http://www.ambiente.gov.ar/?idarticulo=5738>.
3. V. Slezak, Rev. Sci Instrum., **74**, 642-644 (2003).
4. A. Karbach, P. Hess, J. Chem. Phys., **83**, 1075-1083 (1985).
5. A. Miklós, P. Hess, A. Bozóki, Rev. Sci. Instrum., **72**, 1937-1955 (2001).
6. A. Mandelis, P. Hess, eds.: *Life and Earth Sciences* (Spie Optical Engineering, Washington, 1997). Capítulo 7, S. Schafer, A. Miklos, P. Hess, pag. 253-287.
7. D. Haaks, U. Schurath: in *Laser-induced Processes in Molecules*, K.L.Kompa y S.D.Smith, eds. (Springer-Verlag, Berlin, 1979) pag.352-355.